



HAL
open science

Etude des excitations de basse énergie dans des systèmes magnétiques frustrés de basse dimensionnalité: gap de spin et singulets de basse énergie

Matthieu Mambrini

► **To cite this version:**

Matthieu Mambrini. Etude des excitations de basse énergie dans des systèmes magnétiques frustrés de basse dimensionnalité: gap de spin et singulets de basse énergie. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2000. Français. NNT: . tel-00001912

HAL Id: tel-00001912

<https://theses.hal.science/tel-00001912>

Submitted on 4 Nov 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
TOULOUSE III

THÈSE

présentée
pour obtenir

le grade de Docteur en Sciences
Spécialité Physique Théorique

par

MATTHIEU MAMBRINI

Étude des excitations de basse énergie dans des systèmes
magnétiques frustrés de basse dimensionnalité : gap de spin et
singulets de basse énergie

Soutenue le 7 juillet 2000 devant la commission d'examen :

Monsieur Benoît Douçot	Rapporteur
Madame Claudine Lacroix	Rapporteur
Madame Claire Lhuillier	
Monsieur Philippe Mendels	
Monsieur Frédéric Mila	Directeur de thèse
Monsieur Patrice Millet	
Monsieur Erik Sørensen	Président

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au sein du groupe de physique théorique du Laboratoire de Physique Quantique de l'Université Paul Sabatier.

Je remercie chaleureusement Jean Bellissard, qui dirigeait ce groupe pendant la durée de ma thèse, de m'avoir accueilli et de m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions matérielles et de conseils avisés.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Frédéric Mila que j'ai eu la chance d'avoir pour directeur de thèse. Outre sa compétence et sa disponibilité, il a constamment fait preuve d'un grand discernement dans le choix des sujets qu'il m'a proposés tout en me laissant une large indépendance dans le déroulement des travaux. Enfin, j'ai beaucoup appris de sa façon de travailler, où les aspects techniques ne sont jamais négligés mais ne prennent à aucun moment le pas sur les idées et l'intuition physique. À ces qualités professionnelles s'ajoutent de vraies qualités humaines qui font que je garde de mon expérience de thèse et du travail à son contact un souvenir excellent.

Je suis reconnaissant aux membres de mon jury d'avoir accepté de s'intéresser à mes travaux et de s'être déplacés pour ma soutenance. Je remercie tout particulièrement Erik Sørensen d'avoir présidé le jury et les rapporteurs de ma thèse, Benoît Douçot et Claudine Lacroix de l'attention qu'il ont bien voulu porter à la lecture de ce manuscrit.

Le plaisir que j'ai eu à passer ces trois années au laboratoire est aussi dû à la bonne ambiance qui y a régné. Je salue au passage mes compagnons de travail : Alexandre, André, Caroline, Christine, David, Fabien, Florent C. et Florent C., Gaëtan, Jean-Yves, Julien, Maja, le nain Roger, Stéphane, Sylvie et particulièrement Sylvain avec qui j'ai eu notamment le plaisir de partager un bureau. Les amis musiciens que j'ai rencontrés à Toulouse ont aussi beaucoup compté dans mes activités « hors laboratoire » : un grand merci aux membres de l'Orchestre de l'Université et à ceux de La Mariposa.

Mes remerciements vont enfin et surtout à mes parents.

Introduction

La théorie du magnétisme a pour objet l'étude des phénomènes collectifs qui apparaissent lorsque des entités portant un moment magnétique interagissent entre elles ou avec un champ magnétique extérieur.

Les images qui viennent spontanément à l'esprit quand on évoque de tels systèmes sont essentiellement classiques: les moments magnétiques adoptent une configuration qui minimise les énergies d'interaction et les autres configurations ne jouent de rôle que lorsqu'on élève la température: les fluctuations sont d'origine thermique et peuvent, selon leur pertinence, modifier les propriétés globales du système.

Les succès d'une telle approche sont indéniables: dans de nombreux cas, les propriétés des matériaux magnétiques à température finie peuvent être correctement appréhendées à l'aide de modèles classiques parfois simplifiés à l'extrême. L'exemple le plus célèbre est celui du modèle d'ISING qui suffit à expliquer de manière convaincante la transition de phase ferromagnétique/paramagnétique. Pourtant, même dans ce cas, il est bien connu qu'on ne peut ignorer l'origine quantique de l'interaction entre les moments: une interaction de type dipôle-dipôle est incapable de rendre compte de l'échelle d'énergie de cette transition.

L'interaction, dite d'échange, est une manifestation du principe de PAULI qui impose à la fonction d'onde d'un système de fermions d'être antisymétrique par permutation. Ceci contraint fortement la forme de l'interaction autre que coulombienne entre deux électrons: les deux seules combinaisons possibles sont alors une fonction d'onde d'espace antisymétrique et une partie spin symétrique ou l'inverse. Ces deux fonctions d'onde n'ont *a priori* pas la même énergie et le hamiltonien effectif d'un système de deux fermions est simplement, à une constante près, la différence d'énergie de ces deux niveaux que multiplie l'opérateur de permutation P_{12} des deux électrons. Il se trouve que P_{12} n'est autre que $2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + 1/2$, si bien que le hamiltonien effectif (hamiltonien de Heisenberg) est de la forme,

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où les paramètres J_{ij} (intégrales d'échange) sont des paramètres à déterminer.

Comment se fait-il alors que l'on puisse, dans certains cas, se contenter d'une approche classique? Toutes ces situations ont en commun le fait que les fluctuations quantiques y sont négligeables. Soit elles sont masquées par les fluctuations thermiques (propriétés de haute température), soit les fluctuations quantiques dues à l'échange ne jouent qu'un rôle marginal (le cas typique est celui du ferromagnétisme

($J_{ij} < 0$), où le fondamental classique est aussi le fondamental quantique). C'est enfin bien sûr le cas en grande dimension où une approche de champ moyen est suffisante ou dans le cas de spins élevés qui sont alors des objets semi-classiques.

Les situations abordées dans cette thèse se situent en fait dans le cas de figure opposé. Tout d'abord les systèmes étudiés sont de basse dimension (1 ou 2), les valeurs des spins sont faibles (typiquement 1/2) et nous serons amenés à nous intéresser à des propriétés de basse température. En outre, notre étude porte sur les modèles antiferromagnétiques ($J_{ij} > 0$) dans lesquels le terme d'échange $(1/2) \sum_{(i,j)} J_{ij} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+)$ prend une importance capitale. Alors que dans le cas ferromagnétique l'état $|\uparrow\uparrow \dots \uparrow\rangle$, qui minimise la partie $\sum_{(i,j)} J_{ij} S_i^z S_j^z$ du hamiltonien, est aussi un état propre du terme d'échange (de valeur propre nulle), il n'en va plus de même dans le cas antiferromagnétique : l'état de Néel $|\uparrow\downarrow\uparrow \dots \uparrow\downarrow\rangle$ n'est même plus un état propre du terme d'échange.

Tous les éléments de nature à faire apparaître des comportements exotiques semblent donc réunis dans de tels modèles. Sont-ils cependant suffisants pour engendrer ce qui constituerait des signatures fortes de comportement quantique (ordre du fondamental détruit par les fluctuations quantiques, absence d'excitations de basse énergie ou excitations non-conventionnelles)? Assez curieusement, la réponse est négative. Si l'on puise les exemples dans les quelques résultats exacts ou les nombreuses études numériques menées sur ces modèles, on doit bien admettre qu'à l'exception notable des chaînes de spins entiers [1], les comportements observés sont relativement conventionnels. Le modèle de Heisenberg sur le réseau carré en dimension 2 présente un fondamental ordonné à longue distance pour des spins $S \geq 1$ [2] et des preuves numériques de la persistance de ce résultat pour des spins 1/2 ont été apportées [3, 4]. Le fondamental est alors essentiellement un état de Néel habillé. Quant à la chaîne de Heisenberg pour des spins 1/2, la solution donnée par BETHE présente une absence d'ordre à longue distance puisque la fonction de corrélation spin-spin tend algébriquement vers 0 avec la distance entre les spins. Peut-on qualifier ce système de désordonné pour autant? On sait, grâce au théorème de MERMIN-WAGNER, qu'un système unidimensionnel ne peut présenter d'ordre à longue distance. Vu sous cet angle, avec sa fonction de corrélation spin-spin décroissant lentement, le fondamental de ce système est donc aussi ordonné que possible. Ainsi, même dans ces systèmes, les corrélations antiferromagnétiques restent dominantes.

Un dernier paramètre vient cependant modifier radicalement la situation : *la frustration*. On parle de frustration pour un modèle antiferromagnétique dès qu'il comporte une boucle formée de liens du réseau de taille impaire. L'exemple le plus courant est celui d'une plaquette triangulaire : même au niveau classique, il est impossible de minimiser l'énergie d'interaction sur chaque lien. Un système frustré est donc contraint d'adopter des configurations réalisant un compromis énergétique global à défaut de pouvoir satisfaire à toutes les contraintes locales. L'effet classique de la frustration est souvent d'introduire une dégénérescence du fondamental ou tout au moins une accumulation d'états de basse énergie. Au niveau quantique, on conçoit qu'elle puisse favoriser les fluctuations quantiques et stabiliser des états sans ordre à longue distance puisqu'elle tend à s'opposer à l'apparition d'un ordre de type Néel.

C'est effectivement ce qui est observé et on dispose maintenant d'exemples exacts, comme celui de la chaîne de Heisenberg frustrée par des interactions entre seconds voisins au point $J_2 = J_1/2$ (MAJUMDAR-GHOSH) ou encore du modèle bi-dimensionnel de SHASTRY et SUTHERLAND, ou de résultats numériques, comme le diagramme de phase du modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré, où l'on voit apparaître des fondamentaux sans ordre magnétique (les corrélations décroissent exponentiellement). La longueur de corrélation finie de ces systèmes est responsable de l'ouverture d'un gap (différence d'énergie totale finie) entre le fondamental singulet et la première excitation magnétique. En l'absence d'excitations de basse énergie, les propriétés de basse température (susceptibilité, chaleur spécifique) de ces modèles sont alors particulières.

De manière encore plus surprenante, il semble qu'une classe de modèles anti-ferromagnétiques frustrés présente un comportement encore plus exotique que l'on qualifie de « liquide de spin ». Non seulement le fondamental de ces liquides est désordonné, mais les symétries spatiales sont restaurées (contrairement, par exemple, aux fondamentaux de la chaîne de Heisenberg frustrée au point MAJUMDAR-GHOSH). Le prototype de tels systèmes est le modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* auquel nous consacrons une partie importante de cette thèse. Comme nous le verrons, l'enjeu principal des études portant sur ce modèle est de caractériser et de comprendre la nature des excitations de basse énergie et en particulier la prolifération exponentielle inhabituelle de singulets dans le gap singulet triplet.

La première partie est consacrée à l'étude numérique de ce modèle dans un sous-espace d'états *a priori* naturel vu les propriétés du modèle mises en évidence par diagonalisations exactes [5] : les états RVB (« Resonating Valence Bond », Lien de Valence Résonant) à courte portée. Des difficultés numériques dues au caractère variationnel et non orthogonal de cette famille d'états doivent être surmontées pour mener à bien cette étude. La méthode que nous avons employée, qui est une généralisation des techniques de diagonalisations exactes, est exposée en détails. Nous montrons ensuite comment les très fortes signatures de la frustration (existence d'un gap de spin peuplé d'un grand nombre d'états singulets) observées dans ce modèle peuvent être correctement comprises à partir de ces états. Cette approche présente en outre l'intérêt de donner une image relativement simple de la physique de basse énergie du modèle.

Bien qu'attribuées à la forte frustration de ce modèle, les propriétés du spectre du hamiltonien de Heisenberg sur le réseau *kagomé* n'avaient pas d'équivalent dans les systèmes analogues. Nous introduisons dans la deuxième partie un modèle unidimensionnel, présentant certaines analogies avec le réseau pyrochlore, pour lequel on peut mettre en évidence, de manière exacte, l'existence de propriétés semblables à celle observées sur le réseau *kagomé* (gap de spin et singulets de basse énergie). Le modèle présente de plus une entropie résiduelle de $(1/4) \ln 2$ par spin à température nulle. Ce résultat exact obtenu sur un exemple simple vient donc renforcer l'image que l'on peut se faire de la physique de basse énergie exotique des systèmes très frustrés.

L'étude des modèles de spin sur réseaux perdrait beaucoup de son intérêt si elle avait pour unique but la recherche de comportements exotiques sans liens avec

l'expérience. Il existe heureusement aujourd'hui un certain nombre de composés quasi unidimensionnels ou quasi bidimensionnels, isolants magnétiques, qui constituent de bonnes réalisations expérimentales du modèle de Heisenberg sur différents réseaux. Nous nous intéressons dans la troisième partie à certains d'entre eux. Malheureusement, il n'existe pas encore de réalisation expérimentale des réseaux mentionnés ci-dessus pour des spins $1/2$. En particulier, dans les composés comprenant dans leur structure des plans organisés selon le réseau *kagomé*, les entités magnétiques portent des spins $3/2$ ou $5/2$ et d'autres effets tels que le couplage entre plans ne peuvent pas *a priori* être négligés.

Nous examinons tout d'abord le cas du composé CaV_4O_9 , dont la structure est celle d'un réseau carré dépeuplé, premier système bidimensionnel demi-rempli présentant un gap dans son spectre d'excitations. On peut montrer que la frustration est un ingrédient nécessaire si l'on veut expliquer la présence de ce gap. Nous montrons que l'analyse des symétries du premier état excité permet, par comparaison avec la relation de dispersion obtenue par diffraction de neutrons, de borner les paramètres du modèle, par ailleurs difficiles à évaluer par des méthodes de chimie quantique. Enfin, si les paramètres sont choisis dans cette plage nous montrons que l'état fondamental présente le type de désordre mesuré expérimentalement : une organisation en plaquettes de 4 spins quasiment décorrélées. Le deuxième système étudié, $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$, constitue deux réalisations du modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré. Nous verrons comment l'analyse de la susceptibilité rend possible la mise en évidence de la frustration et l'évaluation de son importance dans ces deux composés.

Chapitre I

Le modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* en termes d'états RVB

Les propriétés de basse énergie du modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* pour des spins $1/2$ ont fait l'objet d'études numériques intensives ces dernières années (voir par exemple [6, 5]). Cet intérêt s'explique en premier lieu par le fait que le fondamental de ce modèle semble réaliser un exemple de ce qu'il est convenu d'appeler un « liquide de spins », c'est-à-dire un système de spins dont l'état fondamental est caractérisé par l'absence de corrélations spin-spin à longue portée et qui possède les invariances par translation dans l'espace réel et par rotation dans l'espace des spins¹. Qui plus est, ce modèle constituerait le seul exemple connu de liquide de spin obtenu à partir d'un hamiltonien de Heisenberg antiferromagnétique à deux dimensions ne faisant intervenir que des couplages entre premiers voisins.

Mais c'est aussi la structure très particulière du spectre d'excitations de ce modèle qui a attiré l'attention : outre la présence d'un « gap » (caractéristique des systèmes sans ordre magnétique) entre l'état fondamental singulet et le premier état magnétique, il est maintenant établi [5] qu'un nombre macroscopique ($\sim 1,15^N$ où N est le nombre de sites du système) d'états non magnétiques ($S = 0$) formant un *continuum* d'excitations peuplent ce gap singulet-triplet.

On est donc en présence d'un modèle très singulier dont le comportement dépasse celui d'un antiferromagnétique quantique avec gap conventionnel, dans la mesure où les signatures habituelles de la frustration (gap et états singulets de basse énergie) y sont exacerbées. Signalons que ces particularités ont des conséquences directes au niveau macroscopique : l'accumulation d'excitations non magnétiques de basse énergie affecte le comportement de quantités thermodynamiques telles que la chaleur spécifique ou l'entropie qui développent des structures inhabituelles à basse température.

À bien des égards, ce modèle est une idéalisation assez grossière des réalisations

1. La définition du terme « liquide de spin » est sujette à variations. Le terme désigne parfois une classe plus large d'états dont la fonction de corrélation spin-spin tend vers zéro exponentiellement avec la distance entre les spins.

expérimentales disponibles de systèmes de spins quantiques sur le réseau *kagomé*. Dans les composés quasi bidimensionnels comportant des plans *kagomé*, les entités magnétiques sont des ions portant des spins $S = 3/2$ (cas de $\text{SrCr}_{9-x}\text{Ga}_{3+x}\text{O}_{19}$ [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15] et $\text{KCr}_3(\text{OD})_6(\text{SO}_4)_2$ [16]) ou $S = 5/2$ (cas de $\text{AFe}_3(\text{OH})_6(\text{XO}_4)_2$ avec $\text{A}=\text{K}, \text{Na}$ ou Tl et $\text{X}=\text{S}$ ou Cr [17]). Par ailleurs le problème du couplage entre les plans est en général à prendre compte. Cependant, le hamiltonien pour des spins $1/2$ est encore mal compris et l'étude des propriétés de son état fondamental et de son spectre d'excitations semble être un préalable nécessaire.

Ce chapitre est consacré à l'étude de ces excitations [18]. Étant donnée la complexité du modèle de Heisenberg en deux dimensions, l'approche numérique s'avère être un outil d'investigation privilégié. La première partie est une présentation de résultats essentiellement numériques obtenus depuis le début des années 90, qui ont permis d'établir les principales propriétés du modèle [6, 5]. Ces résultats suggèrent que la famille des états « Short Range Resonating Valence Bond » (SRRVB, « lien de valence résonnants à courte portée »), c'est-à-dire des pavages du réseau par des états singulets $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ sur les liens entre *premiers voisins*, peut s'avérer particulièrement adaptée à l'étude des propriétés de basse énergie du modèle. En effet, le nombre de tels pavages croît exponentiellement avec la taille du réseau et d'autre part, leurs combinaisons linéaires sont des états de spin nul sans corrélation à longue portée [19]. La deuxième partie est consacrée à la reformulation du modèle et de sa version « trimérisée » dans la base variationnelle et non orthogonale des états SRRVB. Nous mettons particulièrement l'accent sur le rôle joué par les « défauts » (triangles dont aucun lien n'est occupé par le pavage considéré). Nous abordons dans la partie suivante les difficultés numériques liées à la résolution du problème variationnel. L'utilisation des symétries, indispensable pour traiter les plus gros systèmes possibles, est rendue beaucoup plus délicate qu'à l'accoutumée en raison de la non-orthogonalité des états SRRVB. Nous montrons comment il est toutefois possible de tirer parti de manière *exacte* des symétries du problème. Dans la quatrième partie, nous exposons les résultats de l'approche SRRVB pour la version trimérisée du modèle et pour le modèle conventionnel. Les résultats sont discutés à la lumière des diagonalisations exactes et de la solution en champ moyen d'un modèle effectif récemment introduit [20]. Le chapitre s'achève sur quelques perspectives qu'offre l'utilisation de cette base d'états.

1 Le modèle de Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau *kagomé*

1.1 Présentation du modèle

Le réseau *kagomé* (cf. figure I.1, traits pleins) est obtenu en pavant le plan à l'aide de triangles équilatéraux placés aux nœuds d'un réseau triangulaire. Il peut aussi être vu comme un réseau triangulaire $1/4$ dépeuplé : les deux réseaux ne diffèrent que par la présence ou l'absence d'un site au centre de chaque hexagone du réseau *kagomé*.

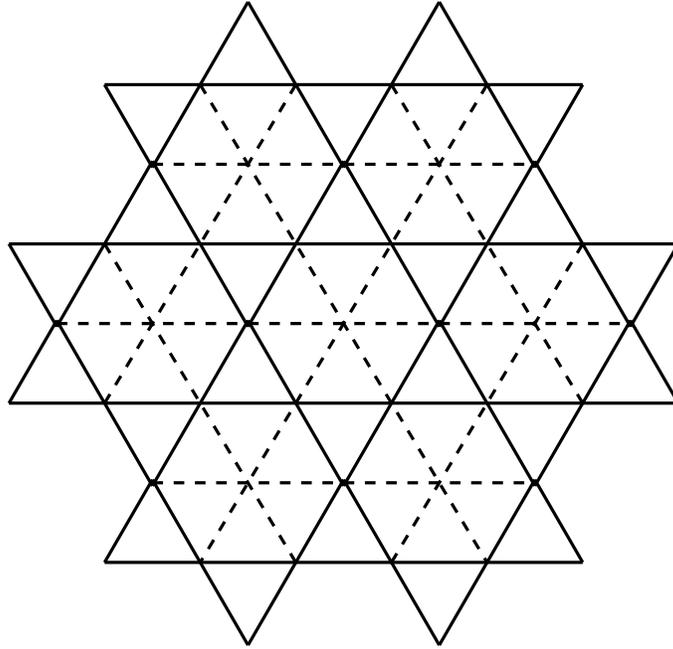


Figure I.1 – Le réseau *kagomé* (traits pleins) vu comme un réseau triangulaire (traits pleins et pointillés) dépeuplé pour 1/4.

Sur chacun de ces deux réseaux, le hamiltonien de Heisenberg antiferromagnétique avec interaction entre premiers voisins,

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (J > 0) \quad (1)$$

est frustré. Cependant la coordinence du réseau *kagomé* ($z = 4$) est plus faible que celle du réseau triangulaire ($z = 6$) ce qui en fait un système beaucoup moins contraint. Au niveau classique (les objets intervenant dans (1) sont alors des vecteurs), tout état vérifiant la condition $\vec{S}_t = \vec{0}$ sur tous les triangles est un fondamental pour le réseau *kagomé* ou triangulaire². À des rotations globales (de l'ensemble des spins) près cette condition suffit à fixer le fondamental classique pour le réseau triangulaire. Sur le réseau *kagomé*, en raison de sa faible connectivité, la dégénérescence est macroscopique car des rotations locales sur les triangles sont encore possibles, tout en respectant la condition de spin nul sur chaque plaquette triangulaire.

Au niveau quantique, la situation est bien sûr plus délicate et on sait que les fluctuations quantiques peuvent venir contredire, par des mécanismes du type « ordre par le désordre » [21, 22], les conclusions qu'on tirerait d'une transposition du cas classique. Cependant, l'idée raisonnable qui faisait du réseau *kagomé* un meilleur

2. En effet, à une constante près, les hamiltoniens classiques de ces deux systèmes sont respectivement $\mathcal{H}_{kagomé} = (J/2) \sum \vec{S}_t^2$ et $\mathcal{H}_{triangulaire} = (J/4) \sum \vec{S}_t^2$ où les sommes portent sur tous les triangles et \vec{S}_t désigne le spin total du triangle t .

candidate à un fondamental quantique désordonné que le réseau triangulaire s'est avérée exacte. Dans le second cas, le fondamental est ordonné (ou très près de l'être) [23, 24, 25, 26] alors que dans le premier cas, comme nous le verrons dans la sous-partie suivante, le fondamental ne présente pas d'ordre magnétique.

Les premières références au modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé*, dues à ELSER [27], illustrent bien les différences entre les deux modèles. Il s'agissait d'expliquer pourquoi, dans le système que constitue la deuxième des couches que forme l'³He adsorbé sur un substrat de graphite, la variation d'entropie $\Delta S = \int \frac{C_V}{T} dT$, entre la température accessible la plus basse et une température où le système se désordonne, ne vaut que $\frac{1}{2}k_B \ln 2$ au lieu de $k_B \ln 2$ [28]. Autrement dit, on pouvait supposer la présence d'une entropie résiduelle $\frac{1}{2}k_B \ln 2$ à basse température ($T < 2,5$ mK). Même si cette trop faible variation d'entropie a été démentie par des expériences plus récentes [29] et si, aujourd'hui, l'utilisation du modèle de Heisenberg dans ce système est remise en cause au profit de modèle de type « échange multiple », rappelons l'argument d'ELSER. Les atomes d'hélium de la deuxième couche, organisés selon un réseau triangulaire sont de deux types : (A) un premier sous ensemble (3/4 des atomes) forme un réseau *kagomé*, (B) les atomes restants (1/4) étant situés au centre des hexagones. Une anisotropie entre les couplages antiferromagnétiques $J_{AA} \gg J_{AB}$ est invoquée pour justifier qu'à basse température, les atomes (B) découplés participent pour $(1/4) \times k_B \ln 2$ à l'entropie résiduelle alors que l'entropie associée à la partie *kagomé* (A), obtenue par comptage des états SRRVB (nous reviendrons sur ce point), vaudrait $(3/4) \times (1/3)k_B \ln 2$ d'où un total de $\frac{1}{2}k_B \ln 2$.

L'idée sous-jacente est qu'aucune entropie résiduelle n'est associée au modèle sur le réseau triangulaire alors que ce pourrait être le cas pour le réseau *kagomé*.

1.2 Nature du fondamental et spectre d'excitations

La question de l'ordre de l'état fondamental du modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* a été examinée par ZENG, LEUNG et ELSER en utilisant la technique de diagonalisations exactes sur des échantillons allant jusqu'à 36 sites [30, 31, 6]. Le calcul de la fonction de corrélation $|\langle S_0^z S_r^z \rangle|$ montre une décroissance exponentielle avec la distance r entre les sites mesurée en unités de pas du réseau (cf. figure I.2). L'état fondamental ne possède donc pas d'ordre magnétique.

D'autres approches viennent confirmer ce point. SINGH et HUSE [23] ont construit un hamiltonien dépendant d'un paramètre J_{\perp} qui interpole entre les limites $J_{\perp} = 0$, pour laquelle le hamiltonien admet pour fondamental un fondamental du modèle classique, et $J_{\perp} = 1$ où le hamiltonien coïncide avec le hamiltonien de Heisenberg. Leur analyse, basée sur une étude perturbative du hamiltonien dépendant de J_{\perp} prévoit, un état fondamental désordonné pour le réseau *kagomé* (et un fondamental faiblement ordonné ou critique pour le réseau triangulaire). L'absence de corrélations a aussi été mise en évidence par ELSTNER et YOUNG par analyse des coefficients de développements de haute température [32].

Plus récemment, la forme du spectre à basse énergie a pu être déterminée par

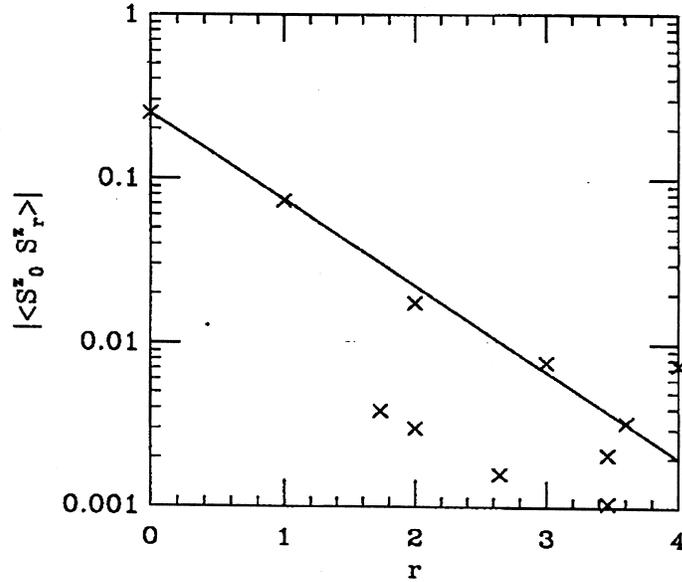


Figure I.2 – Décroissance exponentielle de la fonction de corrélation $|\langle S_0^z S_r^z \rangle|$ en fonction de la distance r entre sites pour un échantillon de 36 sites. Pour certaines valeurs de r il existe deux paires de sites distants de r inéquivalents. (Figure extraite de la référence [6]).

WALDTMANN et coll. [5] toujours sur des échantillons allant jusqu'à 36 sites. Cette étude montre l'existence d'un gap singulet-triplet (cf. figure I.3), même si l'extrapolation de sa valeur à la limite thermodynamique n'est pas aisée.

De manière plus surprenante, on constate qu'un très grand nombre d'états singulets peuplent ce gap (183 pour un amas de 36 sites, cf. figure I.4). En fait, l'analyse de taille finie montre [5] que ce nombre croît exponentiellement $\sim 1,15^N$ avec la taille N . Enfin, cette partie singulet du spectre ne semble pas comporter de lacune et formerait donc un *continuum* à la limite thermodynamique. Cette prolifération d'états singulets est très inhabituelle même dans les systèmes frustrés avec gap de spin. Pour prendre un exemple célèbre, la chaîne $J_1 - J_2$ au point $J_2 = J_1/2$ (MAJUMDAR et GHOSH, [33]), possède un gap de spin et un fondamental sans ordre magnétique deux fois dégénéré de type « Valence Bond Crystal » (VBC, cristal de liens de valence).

L'image du spectre de basse énergie du modèle qui se dégage de ces études est donc la suivante: la première excitation magnétique est séparée du fondamental singulet par un gap peuplé par un nombre exponentiel ($\sim 1,15^N$) d'états singulets formant un *continuum*.

Le cas du réseau *kagomé* est donc particulier et deux questions (d'ailleurs liées) sont ouvertes:

- De quel type est le fondamental désordonné?
- Quelle est la nature des excitations non magnétiques qui dominent la physique

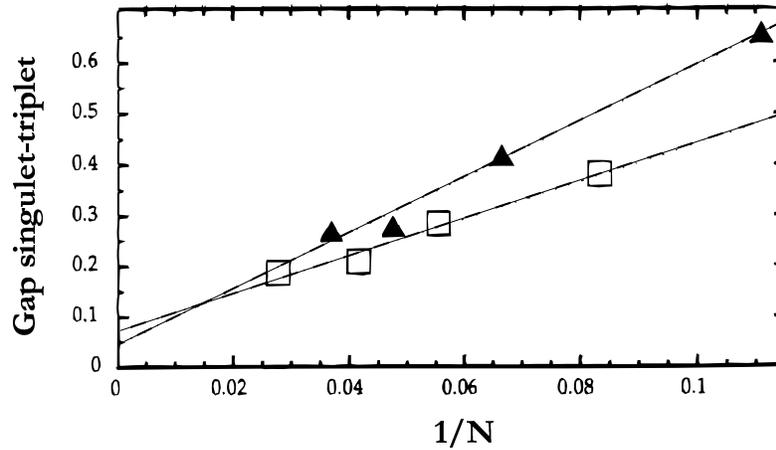


Figure I.3 – « Gap » Δ (différence d'énergies totales) entre le fondamental singulet et le premier état triplet d'amas de tailles finies du réseau *kagomé* en fonction de l'inverse du nombre de sites. L'analyse de taille finie est délicate et empêche d'obtenir une valeur précise du gap à la limite thermodynamique. On évalue à $J/20$ la borne inférieure de la valeur de Δ . (Figure extraite de la référence [5]).

de basse énergie du modèle?

1.3 Caractérisation du désordre

Il est impossible de dresser une liste exhaustive de tous les types d'états dont les corrélations spin-spin sont à courte portée. Il est cependant possible, pour chaque type de désordre que l'on désire tester, d'introduire et de calculer un paramètre d'ordre adapté.

a) Paramètre d'ordre et forme du spectre

La terminologie employée pour qualifier l'ordre ou le désordre en magnétisme est empruntée à la classification usuelle des états de la matière et en particulier à l'opposition liquide/solide (cf. figure I.5). De manière générale, étant donnée une fonction de corrélation $C(\vec{d})$, on appelle « solide » un système pour lequel $C(\vec{d})$ se comporte comme indiqué sur la figure I.5(a) par opposition au comportement de la figure I.5(b) qu'on qualifie de « liquide ».

Pour un modèle de spins quantiques, le rôle du paramètre d'ordre ne se limite pas à caractériser la nature d'un état. Il est aussi associé, dans une certaine mesure, à la forme du spectre d'excitations. Pour fixer les idées, prenons l'exemple de la fonction de corrélation spin-spin $C(\vec{d}) = \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\vec{d}} \rangle$. C'est le paramètre adapté pour discriminer une phase de type « état de Néel » (éventuellement habillé) d'un état « désordonné » de spins. Dans le cas extrême d'un état de Néel cette fonction alterne entre les valeurs $\pm \frac{1}{4}$ et dans l'autre cas extrême d'un état VBC elle vaut uniformément zéro dès qu'on dépasse un paramètre de maille. Les excitations auxquelles elle est associée sont les excitations de spin total du système. En effet, si le système possède une longueur de

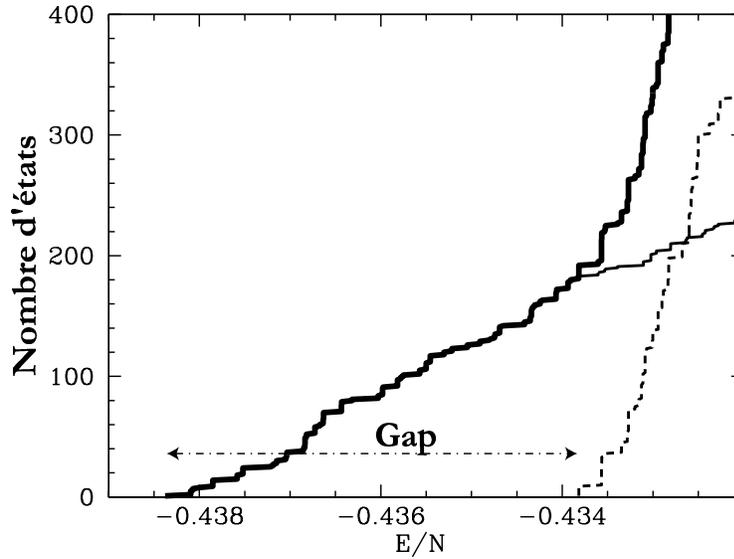


Figure I.4 – Spectre du modèle de Heisenberg pour un amas kagomé de 36 sites. En ordonnée, figure le nombre d'états dont l'énergie par site est inférieure à E/N (abscisse). Sont représentés en trait plein les états singulets ($S = 0$), en trait pointillé les états triplets ($S = 1$) et en trait plein gras le cumul singulet-triplet. Le « gap » pour ce système vaut $\sim 0.17J$. (Figure extraite de la référence [5]).

corrélation ξ finie ($\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_r \rangle \sim \exp(-r/\xi)$) les comportements collectifs entre spins ne peuvent se manifester au-delà d'une distance ξ . Un spin ne se trouve donc couplé, de manière effective, qu'à un nombre fini de spins et on sait qu'un système fini ne peut comporter de partie continue dans son spectre. La première excitation magnétique du système infini $S_{\text{tot}} = 1$ est alors de même nature que la première excitation d'un système de taille ξ . Elle est donc séparée du fondamental singulet par une différence d'énergie finie, le gap singulet-triplet³. Par opposition, le fondamental singulet d'un système avec corrélations à longue portée n'est pas *a priori* séparé par un gap de sa première excitation triplet (on peut penser aux magnons du modèle de Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau cubique). On remarque que l'absence de gap peut aussi correspondre au cas critique, où les corrélations tendent vers zéro non de façon exponentielle mais algébriquement $\sim 1/r^\alpha$: bien que non ordonné le système possède des corrélations à distance arbitraire (cas de la chaîne de Heisenberg antiferromagnétique pour des spins $S = 1/2$ ou demi-entiers).

3. Cet argument ne permet pas de préjuger de la forme du spectre singulet qui, même si ξ est fini, peut être beaucoup plus compliquée. Sans trop anticiper on peut, par exemple, imaginer construire ces excitations singulet à partir d'états de dimères à courte portée. Comme le suggère l'étude des corrélations de la fonction d'onde LDA (LIANG-DOUÇOT-ANDERSON) [19], les états résultant de cette construction n'ont pas de corrélations spin-spin à longue portée. Cependant, leur nombre croît exponentiellement avec la taille du réseau et à la limite thermodynamique le spectre d'excitations obtenu à partir de cet espace d'états peut être continu (nous reviendrons sur ce point).

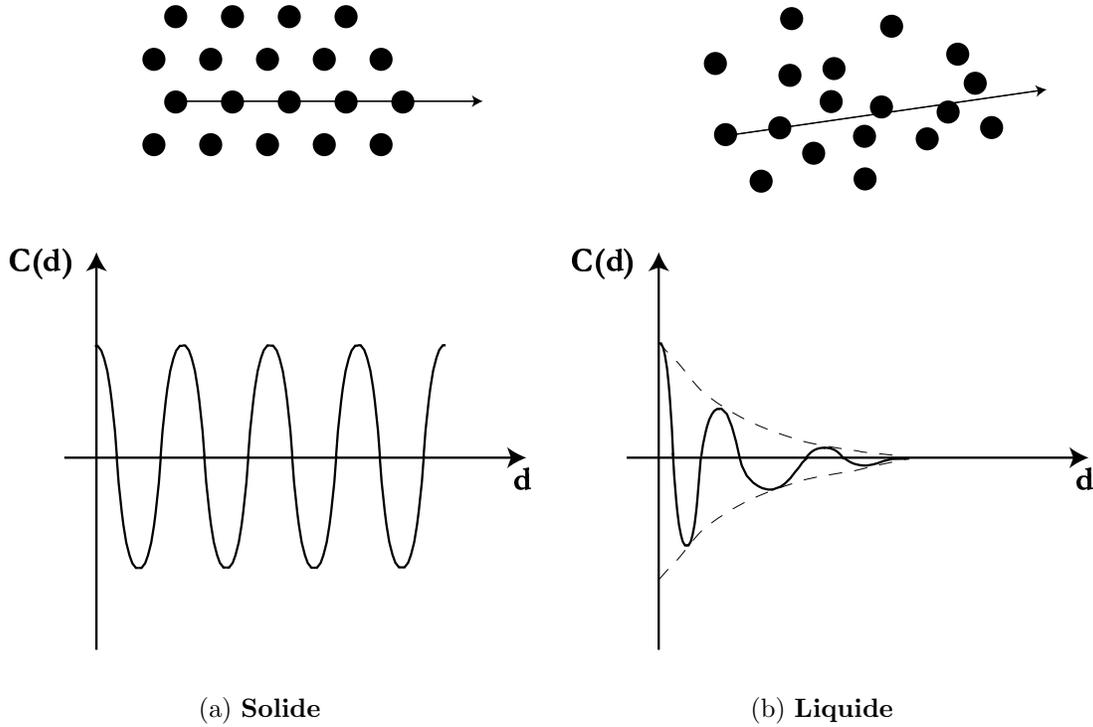


Figure I.5 – Comportement générique pour un système homogène d'une fonction de corrélation C à deux points en fonction de la distance \vec{d} entre les deux points. Par analogie avec la classification usuelle des états de la matière, où on peut définir $C(\vec{d}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \left(n(\vec{r})n(\vec{r} + \vec{d}) - n_0^2 \right)$ avec $n(\vec{r})$ la densité microscopique locale et $n_0 = \frac{1}{V} \int d\vec{r} n(\vec{r})$ la densité moyenne, on qualifie de « liquide » (b) un système pour lequel $C(\vec{d})$ tend rapidement vers zéro lorsque $|\vec{d}|$ dépasse quelques multiples de la distance inter-atomique typique. Au contraire, dans un « solide » (a), cette fonction continue d'osciller autour de la valeur zéro avec une amplitude finie même lorsque $|\vec{d}|$ devient grand devant le paramètre de maille.

b) Le cas du réseau *kagomé*

Pour tenter de répondre à la première des questions posées dans la sous-partie précédente, différentes directions ont été envisagées. Puisque le fondamental n'a pas de corrélations magnétiques à longue portée, la question s'est rapidement ramenée à chercher s'il existait dans le fondamental une quelconque organisation des corrélations à courte portée. C'est dans cet esprit que LEUNG et ELSER ont calculé pour le fondamental d'un amas de 36 sites du réseau *kagomé*, la fonction de corrélation dimère-dimère [6]:

$$C_{(i,j),(k,l)} = \langle (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)(\vec{S}_k \cdot \vec{S}_l) \rangle - \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle^2$$

où (i,j) et (k,l) sont des paires de sites premiers voisins. En fixant le lien (i,j) et en faisant varier le lien (k,l) , on peut en principe déterminer, à partir du comportement de la fonction avec la distance entre les liens, si on a affaire à un « liquide

de dimères », à un « cristal de dimères » ou à un état intermédiaire⁴. Dans le premier cas les corrélations dimère-dimère décroissent très rapidement, l'invariance par translation est respectée. Dans le second cas, dont l'archétype est l'état spin-Peierls (par analogie avec l'instabilité de PEIERLS qui localise par paires, au demi remplissage, des électrons unidimensionnels [35, 36]), l'invariance par translation est brisée, et le paramètre d'ordre a un comportement oscillant.

Puisque le spectre des excitations non magnétiques ne comporte pas de gap, on s'attend à ce que les corrélations dimère-dimère soient à longue portée ou qu'elles tendent vers zéro de manière algébrique⁵.

Si les résultats obtenus par LEUNG et ELSER suggèrent clairement une dimérisation sur liens premiers voisins, il est difficile de conclure quant au comportement de la fonction de corrélation dimère-dimère. Elle semble toutefois être compatible avec une très faible modulation de type spin-Peierls [6] ce qui ne contredit pas l'idée d'un système de dimères peu corrélés ou avec des corrélations critiques.

c) Bilan provisoire

Comme on l'a vu dans cette présentation, les techniques numériques et particulièrement les diagonalisations exactes ont joué un rôle déterminant dans la mise en évidence des propriétés singulières du modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé*. Mais il faut sans doute admettre que ces techniques ont été utilisées au maximum de leur possibilités. En particulier, l'analyse du comportement des paramètres d'ordre est rendue difficile par la taille modeste (36 sites) des échantillons accessibles au calcul. Cette limitation, beaucoup plus sensible que dans le cas des systèmes unidimensionnels, s'accroît encore lorsqu'on teste des corrélations entre objets étendus (dimères, états de chiralité sur un triangle) et que l'on cherche à caractériser des décroissances lentes (algébriques). Enfin, l'échantillon symétrique de taille paire immédiatement supérieure, si tant est qu'il permette de conclure, possède 48 sites, ce qui le rend inaccessible numériquement dans un avenir proche.

C'est pourquoi nous avons fait le choix, non pas d'étudier les propriétés de paramètres d'ordres calculés sur les états propres exacts du modèle, mais plutôt de nous placer dans une base d'états variationnelle ayant les caractéristiques suggérées par les études mentionnées ci-dessus, d'étudier les propriétés du modèle dans cette base et de confronter les résultats à ceux obtenus par les diagonalisations exactes.

4. De manière générale on peut définir une série de paramètres d'ordre du type $C_{i,j} = \langle P_i P_j \rangle - \langle P_i \rangle^2$ où P_i est un opérateur scalaire ou vectoriel portant sur un site ou un groupe de sites. Parmi les différentes quantités introduites dans la littérature citons la *chiralité*, $\chi = \vec{S}_1 \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_3)$ [34]. Défini sur un triangle, ce paramètre reflète la symétrie de la fonction d'onde par permutation circulaire des trois spins. Un triangle possède deux états de chiralité correspondant aux deux façons de coupler trois spins demi-entiers en un spin total 1/2. Aucun ordre chiral à longue distance ne se dégage des différentes études [31, 5] sur le réseau *kagomé*.

5. En effet, si elles montraient une décroissance exponentielle de longueur de corrélation ξ_{dim} (la longueur de corrélation spin-spin est notée ξ_{spin}), l'image que l'on pourrait se faire du système serait celle d'îlots de taille $\text{Max}(\xi_{\text{spin}}, \xi_{\text{dim}})$ entre lesquels ni les spins, ni les dimères ne seraient corrélés. Ainsi, par le même raisonnement que celui évoqué à propos du gap magnétique, il en découlerait que la plus petite excitation singulet au dessus du fondamental serait obtenue en créant une excitation singulet sur un îlot. Une telle excitation serait séparée du fondamental par une différence d'énergie finie.

1.4 Le choix d'une base d'états

La base que nous nous proposons d'utiliser doit être composée d'états singulets, dont le nombre doit croître exponentiellement avec la taille du système. Cela oriente naturellement le choix vers des états « Resonating Valence Bond » (RVB, « Liens de Valence Résonnants »), c'est-à-dire obtenus en pavant le réseau (cf. figure I.6(a)) à l'aide de fonctions d'onde de dimères $[i,j] = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_i \downarrow_j\rangle - |\downarrow_i \uparrow_j\rangle)$ sur les liens (i,j) .

Le premier problème qui surgit est celui de l'indépendance linéaire de ces états. Bien qu'il n'existe que peu de résultats rigoureux concernant les propriétés des états RVB, il est néanmoins évident que si on s'autorise des liens de tous types et à portée quelconque la famille d'états que l'on construit ne peut pas être libre. En effet, si on note $\mathcal{N}_{\text{g.c.}}$ le nombre de pavages d'un graphe complet de N sites (pair) à l'aide de dimères et $\mathcal{N}_{S=0}$ la dimension du sous-espace singulet, on a

$$\mathcal{N}_{\text{g.c.}} = \frac{1}{2^{\frac{N}{2}}} \frac{N!}{\frac{N}{2}!} \sim \left(\frac{N}{e}\right)^{\frac{N}{2}}$$

$$\mathcal{N}_{S=0} = \frac{N!}{\frac{N}{2}! (\frac{N}{2} + 1)!} \sim \frac{2^N}{N^{\frac{3}{2}}}.$$

Ainsi $\mathcal{N}_{\text{g.c.}} \gg \mathcal{N}_{S=0}$ et la famille d'états est surcomplète.

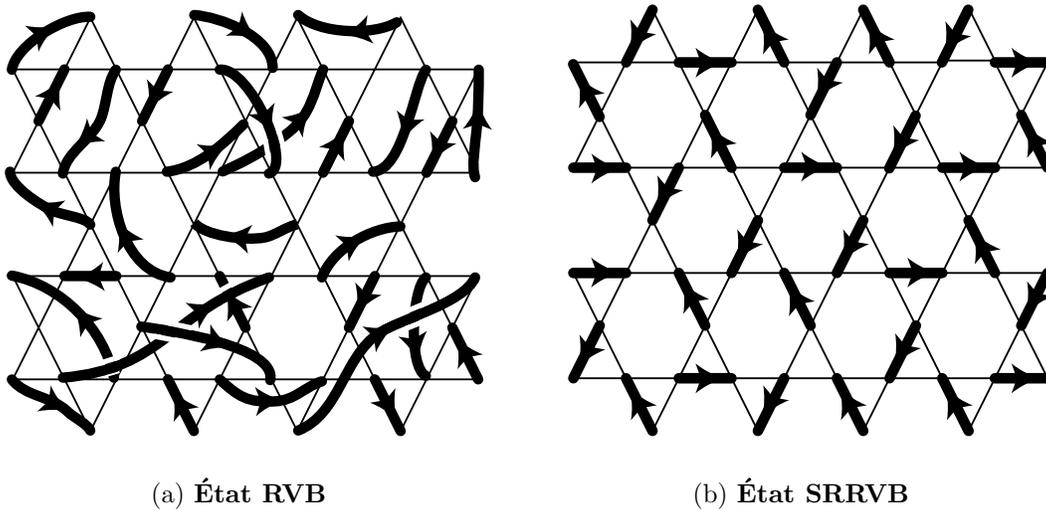


Figure I.6 – Les états RVB sont obtenus en pavant le réseau à l'aide de liens dimères de portée arbitraire (a). Les états SRRVB correspondent au sous-espace où les liens se limitent aux sites plus proches voisins (b).

Le second problème est de savoir quelle partie du sous-espace singulet cette famille surcomplète d'états décrit : tout état singulet peut-il être écrit sous forme d'une combinaison linéaire d'états RVB ? La question sous-jacente est de savoir si l'on peut construire à l'aide d'états RVB, une fonction d'onde singulet ayant des

corrélations spin-spin arbitraires. L'étude menée par LIANG, DOUÇOT et ANDERSON [19] permet de répondre par l'affirmative à la deuxième question. La fonction LDA (originellement construite sur le réseau carré) s'écrit sous la forme,

$$|\psi\rangle = \sum_{\substack{i_\alpha \in (A) \\ j_\beta \in (B)}} h(i_1 - j_1) \cdots h(i_{N/2} - j_{N/2}) [i_1 j_1] \cdots [i_{N/2} j_{N/2}],$$

où (A) désigne le sous-réseau des sites de départs et (B) celui des sites d'arrivée des dimères et h une fonction ajustable. Les auteurs ont pu montrer que selon les propriétés de décroissance de la fonction h avec la portée, $|\psi\rangle$ peut posséder un ordre antiferromagnétique à longue distance (cas où $h(l) \sim l^{-p}$ avec $p < 4$) ou avoir des corrélations spin-spin décroissant exponentiellement (cas où $h(l)$ s'annule au-delà d'une certaine valeur l_0).

Pour construire une fonction d'onde singulet sur le réseau *kagomé* sans corrélations à longue distance, cette étude suggère de limiter la portée des dimères à une valeur finie. Comme par ailleurs les résultats numériques décrits plus haut [6] sont compatibles avec une dimérisation à courte portée nous nous sommes limité aux états « Short Range Resonating Valence Bond » (SRRVB, « liens de valence résonnants à courte portée ») c'est-à-dire aux couvertures de dimères sur liens entre sites plus proches voisins (cf. figure I.6(b)). Les états de ce type ont été originellement proposés par FAZEKAS et ANDERSON [37] à propos du réseau triangulaire et on été réintroduits plus tard par ANDERSON dans le contexte de la supraconductivité à haute température critique [38]. Ils ont été aussi utilisés sur le réseau *kagomé* par ZENG et ELSER [39], mais nous serons amené à revenir plus longuement sur ce point. Signalons enfin que cette base d'états apparaît spontanément lorsqu'on traite en champ moyen une version « trimérisée » du modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* [20] (cf. paragraphes 2.2 et 4.1).

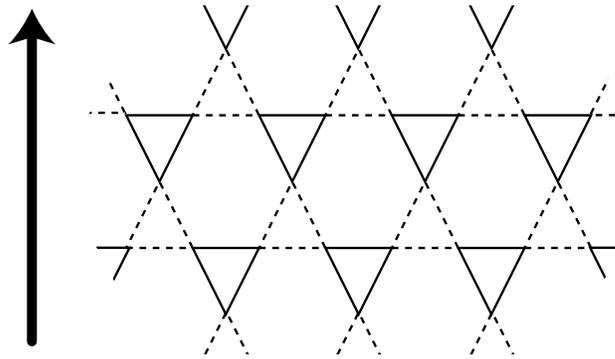


Figure I.7 – Construction proposée par ELSER [27] pour énumérer le nombre de pavage du réseau *kagomé* à l'aide de dimères sur liens plus proches voisins. Le pavage est construit en ajoutant des dimères sur des lignes successives de triangles.

Dans le sous-espace SRRVB, se pose une nouvelle fois le problème de l'énumération des états et de leur indépendance linéaire. En ce qui concerne le réseau *kagomé*, le nombre de couvertures de dimères a été obtenu simplement par ELSER [27]. Le comptage est effectué en construisant le réseau *kagomé* par ajouts de lignes de triangles (cf. figure I.7) alternativement dirigés vers le haut (Δ) et vers le bas (∇). Du point de vue des couvertures par des dimères, un triangle peut se trouver dans 4 configurations (une où aucun lien n'est occupé par un dimère, trois où un lien est occupé, cf. figure I.6(b)). Si on ajoute une ligne de triangles ∇ à un pavage déjà partiellement construit, la contrainte imposée par la ligne inférieure limite à deux par triangle ∇ de la nouvelle ligne le nombre des configurations compatibles. Par contre, lorsqu'on ajoute une ligne de triangles Δ , la ligne inférieure détermine complètement les configurations des triangles de cette nouvelle ligne. Par conséquent, le nombre de degrés de liberté est de 2 par triangle ∇ et de 1 par triangle Δ . D'où un nombre de pavages $\mathcal{N}_{\text{SRRVB}}$ qui croît comme $\sim 2^{N/3} \sim 1,26^N$. Ce nombre est cette fois très inférieur à la taille du secteur singulet.

Dans le cas d'un réseau quelconque le comptage n'est pas trivial mais des techniques générales ont été développées par KASTELEYN et FISHER [40, 41, 42]. Elles permettent d'évaluer le nombre de couvertures sur d'autres réseaux comme le réseau carré [42] ou le réseau triangulaire [20]. On obtient respectivement $\sim 1,3385^N$ et $\sim 1,5351^N$ ce qui est, encore une fois, faible devant la taille du secteur singulet.

Ceci ne prouve pas que la famille d'états est libre. Nous avons cependant pu vérifier numériquement que c'était le cas pour le réseau *kagomé* sur toutes les tailles d'échantillons étudiées. Pour le réseau carré, des relations linéaires entre couvertures apparaissent sur les amas de petite taille et semblent disparaître pour les tailles plus grandes. Enfin, sur le réseau triangulaire, la famille des états SRRVB est systématiquement liée sur tous les échantillons testés. À notre connaissance aucun résultat analytique ne permet de préciser ce point. Malgré tout, cette constatation numérique est compatible avec le fait que $\mathcal{N}_{\text{SRRVB}}(\text{Triangulaire}) > \mathcal{N}_{\text{SRRVB}}(\text{Carré}) > \mathcal{N}_{\text{SRRVB}}(\textit{kagomé})$ et tend à montrer qu'il est justifié, pour le réseau *kagomé*, de considérer que le nombre de couvertures du réseau est la dimension du sous-espace engendré par les combinaisons linéaires de ces états.

Précisons que l'approche variationnelle que nous proposons est assez différente dans son principe de celle employée avec la fonction LDA [19]. Ici les paramètres variationnels sont les poids des différentes configurations SRRVB et sont indépendants. Dans la fonction LDA, tous les poids sont fixés dès que la fonction h (paramètre variationnel) l'est. En particulier, pour $h(l)$ choisi comme nul pour $l > 1$ la fonction LDA se réduit à la fonction introduite par SUTHERLAND [43, 44] qui est une combinaison linéaire de tous les états SRRVB avec des poids égaux.

Notons enfin que la fonction d'onde variationnelle utilisée n'a, par construction, pas de corrélations spin-spin à longue portée mais peut adopter un ordre dimère-dimère arbitraire allant d'un état VBC à un liquide de dimères décorrélés.

2 Le hamiltonien SRRVB

Nous nous attachons dans cette partie à la reformulation du modèle de Heisenberg dans la base SRRVB. Pour commencer nous précisons certaines caractéristiques de cette base, en particulier son caractère non orthogonal et variationnel.

2.1 Les états SRRVB

a) Non-orthogonalité

Une des particularités de la base SRRVB est d'être non orthogonale : tout état possède un recouvrement non nul avec *tous* les autres états. Comme l'a fait remarquer SUTHERLAND [43], le recouvrement $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ entre deux états $|\psi_1\rangle$ et $|\psi_2\rangle$ s'obtient simplement en considérant le « graphe de transition » \mathcal{G} , entre les deux états, c'est-à-dire le diagramme obtenu en superposant les deux pavages sur un même réseau (cf. figure I.8). Ce diagramme est constitué de boucles fermées de tailles paires dont la plus simple, de longueur 2, apparaît lorsqu'un même lien est occupé sur les deux configurations⁶. Chaque boucle amène un facteur 2 au produit scalaire selon qu'on la décrit, en partant d'un lien (i,j) d'une configuration, en commençant par le terme $|\uparrow_i \downarrow_j\rangle$ ou $|\downarrow_i \uparrow_j\rangle$, d'où un facteur $2^{n_b(\mathcal{G})}$ avec $n_b(\mathcal{G})$ le nombre de boucles de \mathcal{G} . Par ailleurs, chacun des N liens dimère ($N/2$ pour chaque configuration) s'accompagne d'un facteur $1/\sqrt{2}$, d'où un facteur $2^{-(N/2)}$.

Vient ensuite la question importante du signe du produit scalaire $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$. Sur le réseau carré, SUTHERLAND a montré [43] qu'il est possible, par un choix convenable de la convention d'orientation des dimères sur le réseau, de s'assurer que ce produit scalaire est positif. Sur le réseau *kagomé*, ce n'est pas le cas comme nous nous proposons de le montrer. En effet, sur le réseau *kagomé* il existe six types de liens non équivalents (trois sur les triangles Δ , trois sur les triangles ∇) qu'on note (a),(b),(c),(d),(e),(f) (cf. figure I.9). Le choix d'une convention revient à fixer l'orientation sur chacun de ces liens. Or, il est facile de voir que les deux boucles représentées sur la figure I.9 ne peuvent conduire à un produit scalaire de même signe. Supposons que ce signe identique soit $+1$. Puisque la parité du nombre d'apparition de chaque type de lien sur les deux boucles est identique, on ne change pas le signe *relatif* des deux boucles en modifiant la convention sur les types de liens. En particulier, un nombre pair de telles modifications est nécessaire pour ramener la première boucle de la configuration (I) à la configuration (I') (cf. figure I.9). La *même modification* sur la configuration (II) amène à la configuration (II') qui porte un signe -1 . Ceci montre que le signe des produits scalaires entre états SRRVB est nécessairement non constant et qu'aucune convention d'orientation des liens ne permet de le prévoir *a priori*.

6. Le fait que le diagramme de recouvrement ne comporte que des boucles fermées tient à ce que chaque site est engagé dans un lien dimère sur chacune des deux configurations. Par conséquent chaque site est visité exactement deux fois sur le graphe de transition ce qui exclut la possibilité de chemins ouverts.

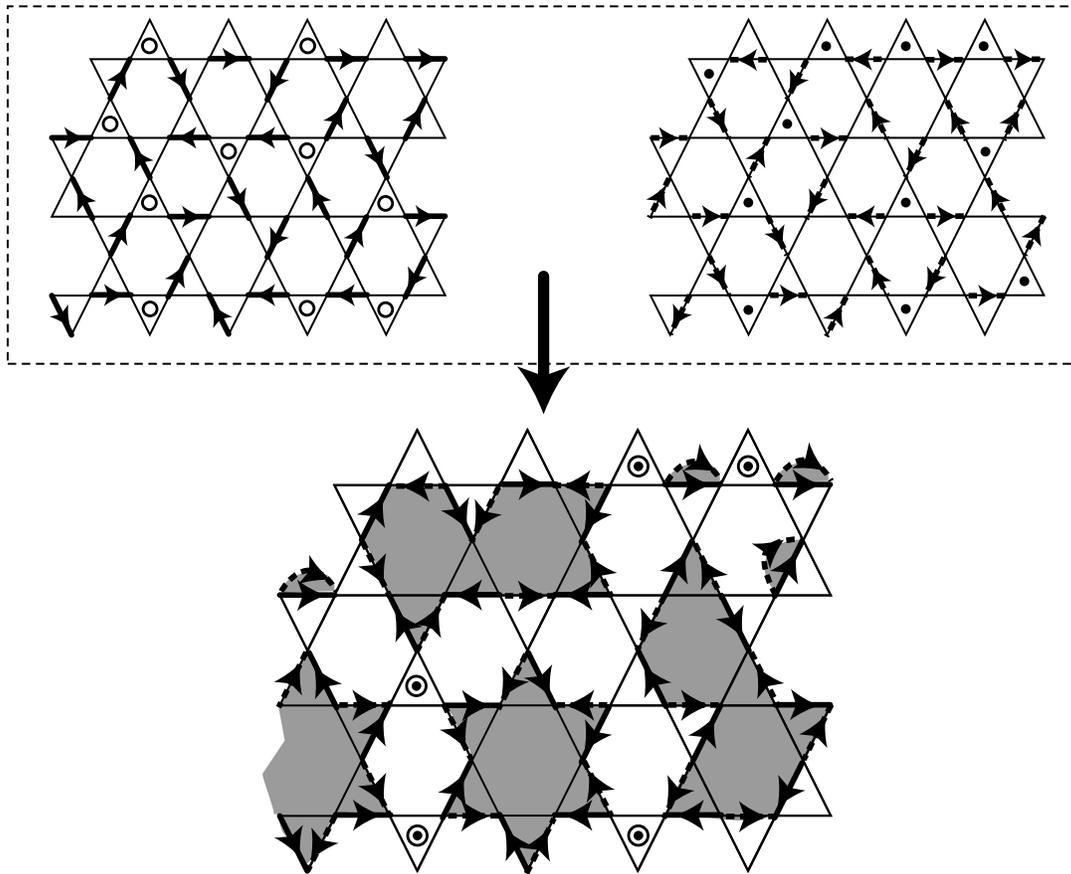


Figure I.8 – Le recouvrement entre deux états SRRVB s’obtient en énumérant le nombre de boucles $n_b(\mathcal{G})$ du graphe de transition. Il vaut $\varepsilon(\mathcal{G})2^{n_b(\mathcal{G})-(N/2)}$ où N est le nombre de sites et ε un signe. L’orientation des dimères sur le diagramme représenté conduit à $\varepsilon = +1$. Les triangles, appelés défauts, dont aucun lien n’est occupé par un dimère sont figurés par des cercles (resp. des points) sur la configuration de gauche (de droite). Les défauts communs aux deux configurations, ou défauts du graphe de transition, sont repérés par des points cerclés. Sur une configuration, le nombre de défauts est fixé à $N/6$, alors que sur le graphe de transition il peut varier de 0 à $N/6$.

b) Défauts

Une autre propriété importante des états SRRVB sur le réseau *kagomé* est l’existence de « défauts », c’est-à-dire de triangles dont aucun coté ne porte de dimère (cf. figure I.8). En fait, non seulement le nombre de défauts d’une configuration ne peut être nul, mais on peut remarquer que sa valeur est fixe et vaut $N/6$ (où N est le nombre de sites du réseau). En effet, le réseau comporte $2N/3$ triangles, la configuration contient $N/2$ dimères et un triangle ne peut être occupé que par au plus un dimère. Ainsi, le nombre de triangles non occupés vaut $(2N/3) - (N/2) = N/6$. Comme nous le verrons les défauts jouent un rôle clef dans la compréhension du modèle dans la base SRRVB. De la même manière, un autre paramètre important

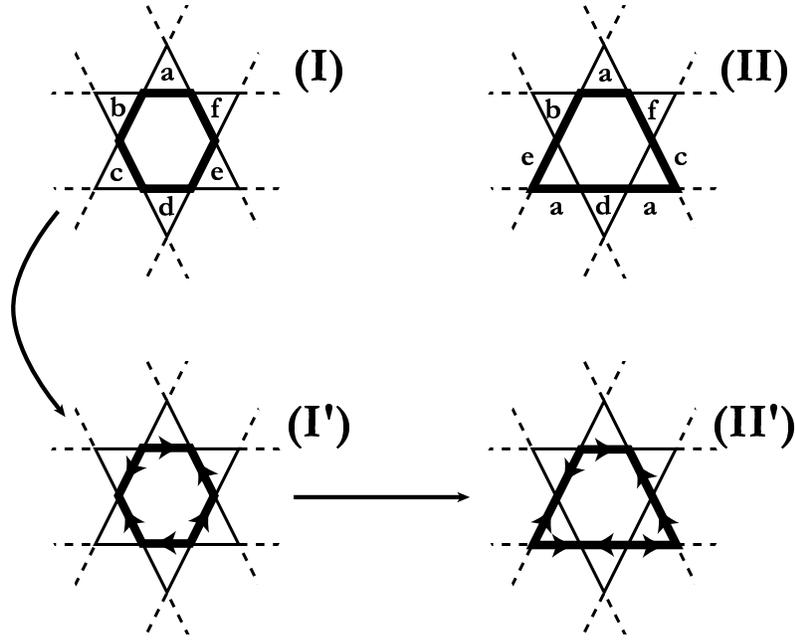


Figure I.9 – Les six types de liens inéquivalents sont notés (a), (b) (c), (d), (e), et (f). Pour toute convention d'orientation de ces liens les boucles (I) et (II) sont de signe opposé.

est le nombre de *défauts du graphe de transition* (cf. figure I.8). Cette fois ce nombre n'est pas fixé et peut varier de 0 à $N/6$.

c) Caractère variationnel de la base SRRVB

La base SSRVB est une base variationnelle dans la mesure où le sous-espace des états SRRVB n'est pas stable par application du hamiltonien. Ceci est dû à la présence des défauts.

En effet, considérons l'application du terme $\mathcal{H}_t = \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_1 = \frac{1}{2}(\vec{S}_t^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2 - \vec{S}_3^2)$ (où \vec{S}_t est l'opérateur de spin total du triangle) sur un triangle. Si le triangle n'est pas un défaut, la fonction d'onde SRRVB est état propre de \mathcal{H}_t avec pour valeur propre $-3/4J$ puisque le spin total du triangle vaut alors $1/2$. Par contre, si le triangle est un défaut la valeur de son spin total n'est pas fixée et l'état SRRVB n'est pas un état propre de \mathcal{H}_t .

En fait, l'application de \mathcal{H}_t sur un défaut engendre (cf. figure I.10) des configurations faisant intervenir des dimères à plus longue portée. De telles configurations, ont un recouvrement non nul avec *tous* les états SRRVB et une partie de leur poids se trouve en dehors du sous-espace SRRVB. Ainsi, la base SRRVB est variationnelle et, en posant le problème dans cette base on n'étudie que la restriction de \mathcal{H} à ce sous-espace.

$$\vec{\mathcal{S}}_i \cdot \vec{\mathcal{S}}_j = \frac{1}{4} \text{ (top diagram)} - \frac{1}{2} \text{ (bottom diagram)}$$

Figure I.10 – La présence de défauts dans toute configuration SRRVB rend ce sous-espace d'états non stable par application du hamiltonien.

d) Le problème aux valeurs propres généralisé

Indépendamment du fait que la base SRRVB soit variationnelle, le caractère non orthogonal de la base des états transforme le problème habituel aux valeurs propres en un problème aux valeurs propres généralisé faisant intervenir la matrice des recouvrements entre configurations :

$$\det (\mathcal{H}^{\text{SRRVB}} - E\mathcal{O}) = 0, \quad (2)$$

avec

$$\mathcal{H}_{i,j}^{\text{SRRVB}} = \langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_j \rangle \quad (3)$$

$$\mathcal{O}_{i,j} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle, \quad (4)$$

où i et j varient de 1 à $\mathcal{N}_{\text{SRRVB}}$.

Remarquons dès à présent que les matrices $\mathcal{H}^{\text{SRRVB}}$ et $\mathcal{O}_{i,j}$ ont la propriété importante d'un point de vue numérique d'être vraiment non creuses puisqu'elles ne comportent aucun zéro. Cette situation n'est pas habituelle en diagonalisations exactes.

2.2 Le modèle « trimérisé »

Avant de passer au calcul de la matrice $\mathcal{H}^{\text{SRRVB}}$, nous présentons une version trimérisée du modèle de Heisenberg. L'idée d'étudier le modèle de Heisenberg en termes de blocs triangulaires est due à SUBRAHMANYAM [45]. Le modèle trimérisé à été introduit par MILA [20].

a) Présentation du modèle

Il s'agit d'une version du modèle de Heisenberg où, à l'image de la chaîne de Heisenberg dimérisée, on distingue deux valeurs de la constante de couplage selon que le lien appartient à un triangle dirigé vers le haut (Δ) ou vers le bas (∇) (cf. figure I.11)

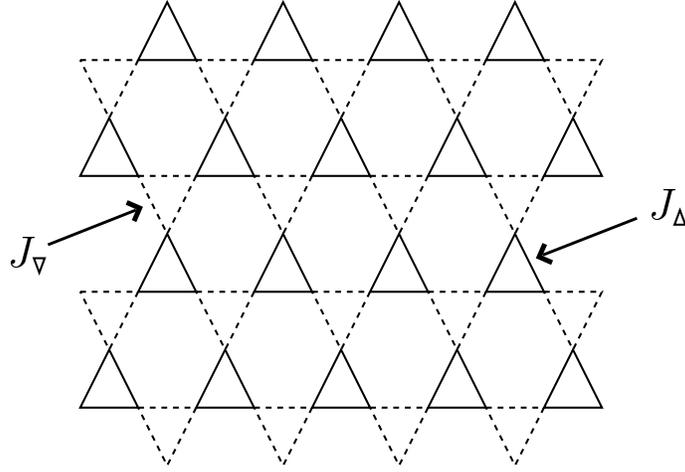


Figure I.11 – *Version trimérisée du modèle de Heisenberg. Les intégrales d'échange sont notées J_Δ et J_∇ , le paramètre de trimérisation est $\delta = J_\nabla/J_\Delta$.*

Le hamiltonien trimérisé s'écrit donc,

$$\mathcal{H}_\delta = \sum_{\langle i,j \rangle_\Delta} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \delta \sum_{\langle i,j \rangle_\nabla} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (5)$$

où les constantes de couplages sont J_Δ et J_∇ et le paramètre de trimérisation $\delta = J_\nabla/J_\Delta$.

Nous allons montrer dans les paragraphes suivants qu'on peut calculer le coefficient de proportionnalité entre l'élément (i,j) de $\mathcal{H}_\delta^{\text{SRRVB}}$ et l'élément (i,j) de \mathcal{O} comme une somme « d'énergies potentielles » associées aux défauts du graphe de transition \mathcal{G}_{ij} .

b) Termes engendrés par les liens vacants

Comme nous l'avons vu précédemment l'application d'un terme $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ sur un état $|\psi\rangle$ dont le lien (i,j) n'est pas occupé par un dimère engendre avec un poids $-\frac{1}{2}$ une configuration $|\psi'\rangle$ faisant intervenir un dimère à longue portée ($\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j |\psi\rangle = (1/4)|\psi\rangle - (1/2)|\psi'\rangle$). Le but de ce paragraphe est d'établir les règles de calcul de $\langle \varphi | \psi' \rangle$ en fonction de $\langle \varphi | \psi \rangle$. Il s'agit d'une généralisation de règles obtenues par SUTHERLAND sur le réseau carré [43].

Considérons le graphe de recouvrement \mathcal{G} des configurations $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$ et le graphe \mathcal{G}' associé à $|\varphi\rangle$ et $|\psi'\rangle$. Trois cas se présentent (cf. figure I.12) :

- Le lien (i,j) connecte deux boucles de \mathcal{G} (cf. figure I.12(a)). \mathcal{G}' possède une boucle de moins que \mathcal{G} et l'orientation relative des deux diagrammes est la même. $\langle \varphi | \psi' \rangle = \frac{1}{2} \langle \varphi | \psi \rangle$
- Le lien (i,j) connecte deux sites d'une même boucle de \mathcal{G} :
 - La distance, mesurée sur la boucle, entre i et j est paire (cf. figure I.12(b)). \mathcal{G}' possède le même nombre de boucles que \mathcal{G} et l'orientation relative des deux diagrammes est opposée. $\langle \varphi | \psi' \rangle = -\langle \varphi | \psi \rangle$

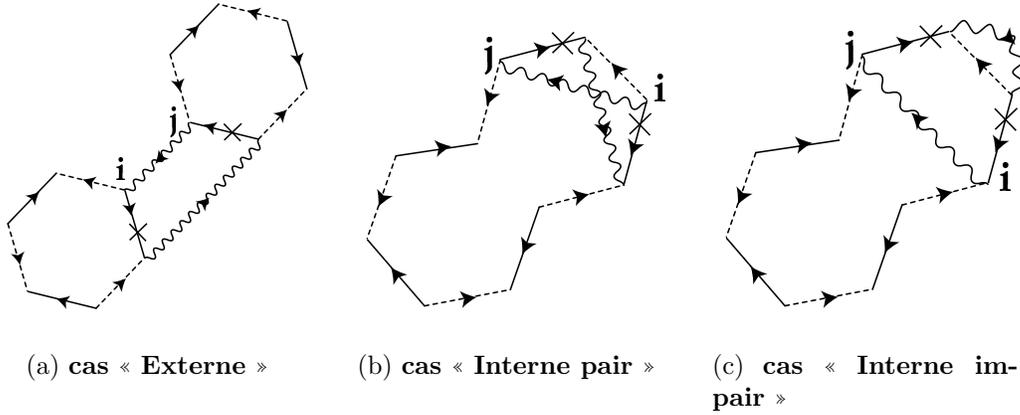


Figure I.12 – Les trois types de boucles qui apparaissent quand on applique le terme $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ sur un lien appartenant à un défaut du diagramme de transition. Sur le schéma le terme est appliqué sur la configuration *SRRVB* représentée en traits pleins. L'état résultant comporte de nouveaux liens dimères (traits ondulés) et ne contient plus les liens en traits pleins marqués d'une croix.

- La distance, mesurée sur la boucle, entre i et j est impaire (cf. figure I.12(c)). \mathcal{G}' possède une boucle de plus que \mathcal{G} et l'orientation relative des deux diagrammes reste inchangée. $\langle \varphi | \psi' \rangle = 2 \langle \varphi | \psi \rangle$

c) Calcul de $\mathcal{H}_\delta^{\text{SRRVB}}$

Lors du calcul de l'élément $\langle \varphi | \mathcal{H}_t | \psi \rangle$ associé au triangle t , deux cas se présentent :

1. Le triangle t est occupé par un dimère de l'un ou l'autre des états. Dans ce cas on a simplement $\langle \varphi | \mathcal{H}_t | \psi \rangle = -(3/4) \langle \varphi | \psi \rangle$.
2. t est un défaut du graphe de transition \mathcal{G} entre $|\varphi\rangle$ et $|\psi\rangle$. Dans ce cas il faut considérer tous les types de défauts possibles sur un graphe de transition (cf. figure I.13). On note $\langle \varphi | \mathcal{H}_t | \psi \rangle = (3/4 - y_t/2) \langle \varphi | \psi \rangle$.
 - (a) Les trois liens du défaut sont internes à une boucle et connectent des sites à distance paire (cf. figure I.13(a)) donc $y_t = -3$.
 - (b) Les trois liens du défaut sont internes à une boucle, deux d'entre eux connectent des sites à distance impaire, le troisième connecte des sites à distance paire (cf. figure I.13(b)) donc $y_t = +3$.
 - (c) Deux des liens connectent des boucles distinctes, le dernier lien est interne à une boucle et connecte deux sites à distance paire (cf. figure I.13(c)) donc $y_t = 0$.
 - (d) Deux des liens connectent des boucles distinctes, le dernier lien est interne à une boucle et connecte deux sites à distance impaire (cf. figure I.13(d)) donc $y_t = +3$.
 - (e) Les trois liens connectent des boucles distinctes (cf. figure I.13(e)) donc $y_t = +\frac{3}{2}$.

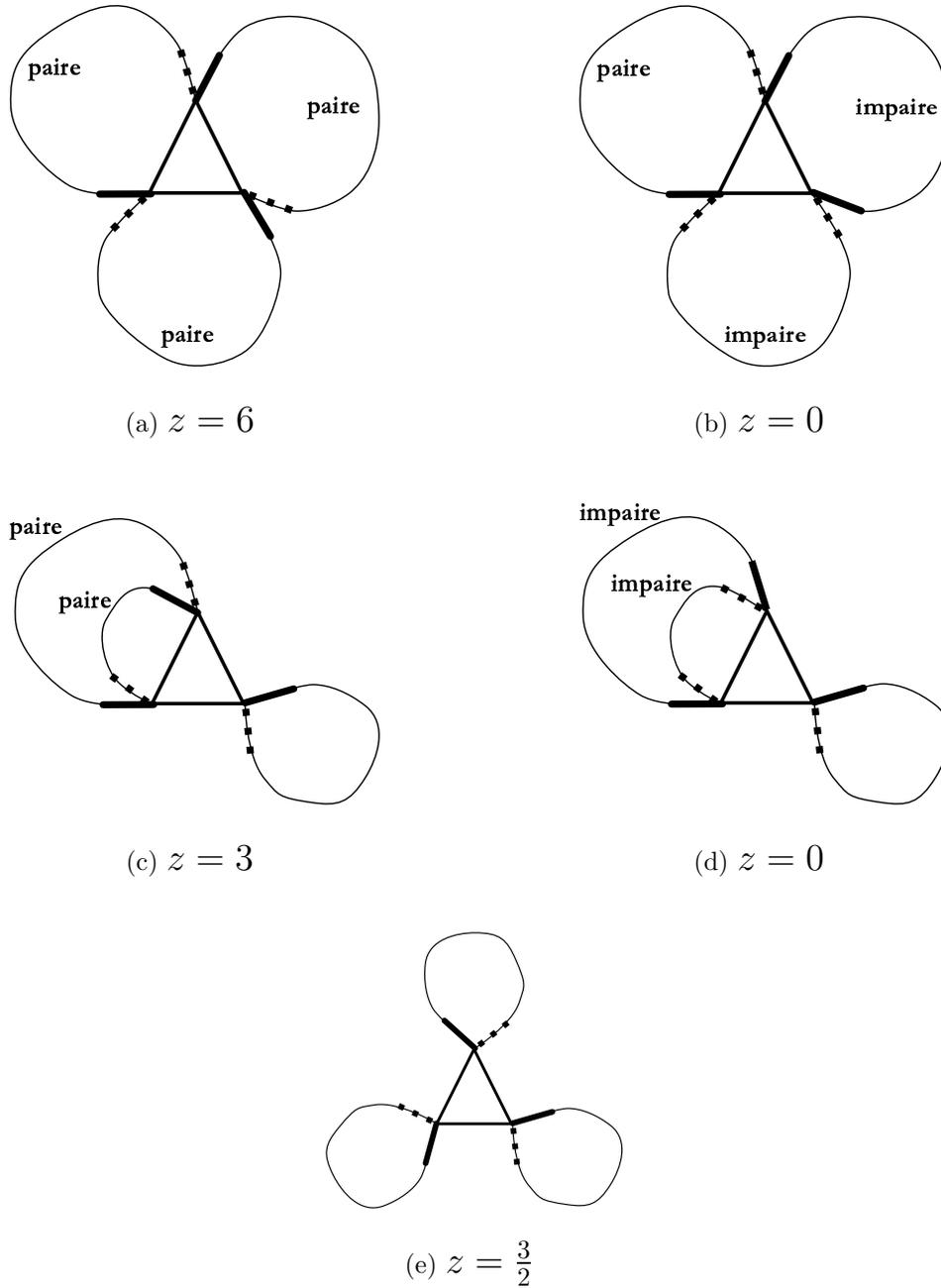


Figure I.13 – Les cinq types de défauts du graphe de transition entre deux états SRRVB. On peut associer à chaque défaut une « énergie potentielle » z dont la valeur dépend de l’environnement du défaut.

Notons $n_{\text{def}}^{\Delta}(\mathcal{G})$ (respectivement $n_{\text{def}}^{\nabla}(\mathcal{G})$) le nombre de défauts de \mathcal{G} localisés sur des triangles dirigés vers le haut Δ (vers le bas ∇). On a alors,

$$\langle \varphi | \mathcal{H}_{\delta} | \psi \rangle = \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{N}{3} - n_{\text{def}}^{\Delta}(\mathcal{G}) \right) + \frac{3}{4} n_{\text{def}}^{\Delta}(\mathcal{G}) - \frac{1}{2} \sum_{t \text{ défaut } \Delta} y_t \right. \\ \left. - \frac{3\delta}{4} \left(\frac{N}{3} - n_{\text{def}}^{\nabla}(\mathcal{G}) \right) + \frac{3\delta}{4} n_{\text{def}}^{\nabla}(\mathcal{G}) - \frac{\delta}{2} \sum_{t \text{ défaut } \nabla} y_t \right] \langle \varphi | \psi \rangle$$

D'où, en posant $z_t = 3 - y_t$ (cf. figure I.13),

$$\langle \varphi | \mathcal{H}_\delta | \psi \rangle = \frac{1}{2} \left[-\frac{N}{2} (1 + \delta) + \varepsilon(\mathcal{G}) \right] \langle \varphi | \psi \rangle, \quad (6)$$

avec

$$\varepsilon(\mathcal{G}) = \sum_{t \text{ défaut } \Delta} z_t + \delta \sum_{t \text{ défaut } \nabla} z_t \quad (7)$$

d) Bilan

Munis de cette formule et de la relation permettant le calcul des recouvrements entre états, il s'agit de résoudre le problème aux valeurs propres généralisé (cf. (2)). Ce problème est beaucoup trop compliqué pour permettre une approche analytique et l'approche numérique semble adaptée. Elle pose cependant des difficultés de méthode auxquelles nous nous proposons d'apporter une solution dans la partie suivante.

3 Symétries et bases non orthogonales

3.1 Contexte des diagonalisations exactes

L'étude numérique des modèles quantiques sur réseau subit en pratique de sévères restrictions quant à la taille des systèmes accessibles. En effet, la dimension des espaces de Hilbert mis en jeu croît exponentiellement avec le nombre de sites considérés. La puissance de calcul et la mémoire toujours plus grandes des calculateurs n'apportent qu'une réponse partielle à ce problème de principe : ajouter un site à un système de spins 1/2 décrit par le hamiltonien de Heisenberg nécessite un doublement des performances du calculateur.

Face à un tel constat différentes méthodes numériques ont vu le jour. Elles peuvent se ranger essentiellement en deux catégories. La première approche consiste en une réduction systématique de la taille de l'espace à étudier. Chacune des méthodes de ce type repose sur un mécanisme de sélection d'un faible nombre d'états, que ce soit par un échantillonnage de l'espace des configurations (comme dans la méthode de Monte-Carlo) ou par une sélection itérative d'états pertinents (méthode DMRG [46, 47] ou encore la variante dite « tronquée » de la méthode de Lanczos [48]). Les performances de ces méthodes peuvent être très élevées et donner des renseignements précis sur le comportement des systèmes à la limite thermodynamique. Cependant la qualité des résultats varie selon le problème étudié et la sélection des états n'est pas toujours possible de façon satisfaisante⁷. De plus, ces méthodes sont par essence approchées et les valeurs numériques des quantités physiques calculées sont entachées d'erreurs qu'il faut évaluer⁸. Enfin, certaines observables sont difficilement accessibles (propriétés à température finie en DMRG, ou de très basse température en Monte-Carlo).

7. Par exemple l'échantillonnage des configuration selon la distribution statistique d'équilibre peut échouer (« problème de signe » en Monte-Carlo quantique).

8. Ce point est certainement le moins limitant en pratique car les barres d'erreur sont couramment très faibles.

La seconde approche consiste à diagonaliser exactement le hamiltonien du système. Puisqu'elle donne accès aux énergies et états propres exacts, toute quantité concernant le système peut, en principe, être évaluée en dehors de toute approximation. Bien entendu cette approche souffre plus que toute autre du problème lié à la dimension de l'espace de Hilbert et seuls des systèmes de taille modeste sont accessibles. Tout le problème est alors d'effectuer correctement le passage des systèmes de tailles finies à la limite thermodynamique. Dans certains cas ces analyses de taille finie s'appuient sur des lois d'échelles justifiées par des arguments analytiques (cas de nombreux systèmes unidimensionnels), mais le plus souvent elles sont délicates (cas des systèmes bidimensionnels). C'est pourquoi une des principales préoccupations est d'obtenir la gamme de tailles la plus large et donc d'accéder aux plus grands systèmes possibles. Il est donc impératif de tirer parti de toutes les symétries (translation, rotation, invariance par retournement de spin, ...) présentes dans le système étudié⁹. On se ramène alors à des diagonalisations dans des sous-espaces de dimension plus faible, les représentations irréductibles du groupe des symétries.

Lorsque toutes les symétries sont prises en compte on peut typiquement traiter exactement, sur des supercalculateurs vectoriels de type CRAY C90 ou NEC SX-5, le modèle de Heisenberg pour des spins 1/2 sur des systèmes de 36 sites¹⁰. L'utilisation des symétries est une technique très courante en diagonalisations exactes [49, 50]. Cependant, il se trouve qu'elle a toujours été utilisée dans des situations où la base des états est orthogonale¹¹. Lorsque celle-ci ne l'est pas, comme c'est le cas pour les états SRRVB, l'utilisation des symétries pose des problèmes spécifiques que nous examinons dans cette partie.

Nous rappelons tout d'abord la façon dont se présente habituellement le problème de la mise en place numérique des symétries. Nous présentons ensuite comment le résoudre dans le cas d'une base orthogonale. Dans la seconde partie nous traitons du cas non orthogonal et nous montrons comment on peut transformer le problème aux valeurs propres généralisé initial, numériquement insoluble pour de grands systèmes, en une série de $2N_S$ problèmes aux valeurs propres conventionnels sur des matrices $\sim (\mathcal{N}/N_S) \times (\mathcal{N}/N_S)$ (où \mathcal{N} désigne la taille de l'espace de Hilbert et N_S le nombre des symétries utilisées). Nous limitons dans les deux premières parties les détails au minimum nécessaire à la compréhension de la méthode utilisée dans le cas non orthogonal.

9. Notons que l'utilisation des symétries n'est pas seulement une méthode pour mener à bien des simulations qui seraient sans cela impossibles. C'est aussi la seule façon d'obtenir des renseignements sur les nombres quantiques associés aux états propres du hamiltonien (impulsion, symétrie/antisymétrie par retournement de spin, ...).

10. Pour fixer les idées la dimension de l'espace de Hilbert des états de spin total nul (secteur singulet) d'un tel système est 477 638 700.

11. Citons par exemple:

- pour les systèmes de spin sur réseau, la base des états de configuration de la composante z locale du spin: $\{|s_1^z, \dots, s_N^z\rangle\}$,
- pour les problèmes d'électrons sur réseau, la base des états de configurations des nombres d'occupation sur site: $\{|n_1^z, \dots, n_N^z\rangle\}$.

3.2 Utilisation numérique des symétries

a) Généralités

Étant donné un modèle défini sur un réseau, le système auquel on s'intéresse est un échantillon de taille finie formant un motif qui, répété par translation reconstitue le réseau infini. L'amas ainsi étudié est donc « bouclé » (sur un tore pour la dimension 2) : les conditions aux limites sont périodiques.

Cet amas possède un certain nombre de symétries, c'est-à-dire d'opérations le laissant globalement invariant : symétries discrètes dans l'espace réel (invariance par translation, rotation, réflexion, ...), ou dans l'espace des états (il s'agit alors de symétries du hamiltonien, telle que la symétrie continue $SU(2)$ pour le modèle de Heisenberg, ou de la symétrie discrète par retournement des spins des états dont la projection du spin total est nulle).

Intéressons-nous aux symétries discrètes du système. Elles forment un groupe d'ordre N_S dont un élément quelconque sera noté \mathcal{S} . L'utilisation des symétries consiste alors à appliquer une transformation unitaire sur le hamiltonien de telle sorte que dans la nouvelle base, celui-ci soit diagonal par blocs. Plus précisément, à chaque représentation du groupe de symétrie est associé un sous-espace d'états stable par application du hamiltonien. Numériquement, le bénéfice vient du fait que le problème de la diagonalisation du hamiltonien se pose dans des sous-espaces de dimension plus faible, ce qui rend sa solution accessible aux calculateurs. Par ailleurs on obtient des informations sur les propriétés de symétrie des états propres correspondants.

Chacune de ces représentations ou secteurs de symétrie (notés s) est définie par l'ensemble de ses caractères $\{\chi_s(\mathcal{S}_p)\}_{p=1,\dots,N_S}$ de telle sorte que, si $|c\rangle$ est l'état associé à une configuration c , on a $\mathcal{S}|c\rangle = \chi_s(\mathcal{S})|s(c)\rangle$ avec $s(c)$ l'image par \mathcal{S} de c .

b) Les configurations représentatives

Pour mettre en œuvre la transformation unitaire, il ne peut pas être question de calculer explicitement la matrice de changement de base puisque ce sont précisément des limitations de tailles d'espace qui nous amènent à utiliser les symétries. Il s'agit donc de travailler avec un nombre de configurations le plus faible possible. C'est ainsi qu'on définit les configurations représentatives (ou représentatifs ou encore « parents »). On réalise donc une partition de l'ensemble des configurations formant l'espace des états en sous-ensembles à l'intérieur desquels les configurations peuvent se déduire les unes des autres par une des symétries du groupe. Chacun de ces N_p sous-ensembles peut être représenté par *une* configuration, le parent, puisque par construction toutes les autres configurations de l'ensemble peuvent être déduites par application d'une symétrie convenable. D'un point de vue numérique, ces représentatifs constituent l'information minimale nécessaire¹².

Notons $\{|p_i\rangle\}_{i=1,\dots,N_p}$ l'ensemble des parents. On travaille numériquement avec

¹². En pratique, on choisit comme parent la configuration dont le codage binaire représente l'entier le plus petit.

des « états » combinaisons linéaires de parents,

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N_p} \alpha_i |p_i\rangle, \quad (8)$$

mais il est important de noter que ces états n'ont rien à voir avec les fonctions d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ décrivant le système. Les secondes sont reliées aux premières par une opération de symétrisation,

$$|\tilde{\psi}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{p=1}^{N_s} \mathcal{S}_p |\psi\rangle. \quad (9)$$

c) Réduction du nombre des représentatifs

Dans un secteur de symétrie s donné, le nombre de représentatifs nécessaires est en général plus faible que N_p . Considérons un représentatif p_i , et notons \mathcal{E}_i l'ensemble des indices q des symétries qui le laisse invariant : $s_q(p_i) = p_i$ si $q \in \mathcal{E}_i$. On note $\bar{\mathcal{E}}_i$ l'ensemble des indices restants. Il vient alors,

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{i=1}^{N_p} \alpha_i \left(\sum_{q \in \mathcal{E}_i} \chi_s(\mathcal{S}_q) \right) |p_i\rangle + \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{q \in \bar{\mathcal{E}}_i} \alpha_i \chi_s(\mathcal{S}_q) |s_q(p_i)\rangle \quad (10)$$

On note \mathcal{Q}_s l'ensemble des indices i des représentatifs p_i tels que $\sum_{q \in \mathcal{E}_i} \chi_s(\mathcal{S}_q) = 0$. Il est évident que les parents dont l'indice appartient à \mathcal{Q}_s , disparaissent du premier terme de l'expression (10).

On peut montrer qu'ils disparaissent aussi du deuxième terme. Soit $i \in \mathcal{Q}_s$ et $p \in \mathcal{E}_i$. On a alors $\sum_{q \in \bar{\mathcal{E}}_i} \mathcal{S}_q |p_i\rangle = \sum_{q \in \bar{\mathcal{E}}_i} \chi_s^*(\mathcal{S}_p) \mathcal{S}_p \mathcal{S}_q |p_i\rangle = \sum_{q \in \bar{\mathcal{E}}_i} \chi_s^*(\mathcal{S}_p) \mathcal{S}_q |p_i\rangle$. Ce résultat ne dépend pas de $p \in \mathcal{E}_i$. On peut donc appliquer $[1/\text{Card}(\mathcal{E}_i)] \sum_{p \in \mathcal{E}_i}$ sur cette expression sans la modifier. On a donc $\sum_{q \in \bar{\mathcal{E}}_i} \mathcal{S}_q |p_i\rangle = 0$ si $i \in \mathcal{Q}_s$. On peut donc se limiter dans (8) aux parents dont les indices ne sont pas dans \mathcal{Q}_s puisqu'ils n'interviennent pas dans l'expression symétrisée (9). Dans le secteur de symétrie s le nombre de représentatifs est donc $N_s = N_p - \text{Card}(\mathcal{Q}_s)$.

d) Construction d'une base orthonormale

Même dans le cas *a priori* le plus favorable où les états représentatifs forment une « base » orthonormale ($\langle p_i | p_j \rangle = \delta_{ij}$) rien n'indique que la véritable base, obtenue par la symétrisation (9), possède la même propriété. En fait, ce n'est pas le cas et il convient d'affecter à chaque parent un « poids » pour restaurer l'orthonormalité de la base symétrisée. Dans le cas le plus général où les représentatifs ne sont pas orthogonaux, l'opération à effectuer sur les représentatifs est plus délicate, et nous la détaillons dans la partie 3.4. Il est commode d'introduire une matrice de mélange des représentatifs μ^s , qui dépend du secteur de symétrie considéré,

$$|l\rangle = \sum_{j=1}^{N_s} \mu_{lj}^s |p_j\rangle. \quad (11)$$

On notera $|\tilde{l}\rangle$ les états symétrisés associés. Ce sont ces états qui forment la véritable base dans laquelle on calcule les éléments de matrice du hamiltonien (cf. partie b)) ou de divers opérateurs.

Pour déterminer μ^s , on cherche à imposer la condition

$$\langle \tilde{l} | \tilde{m} \rangle = \delta_{lm}. \quad (12)$$

3.3 Le cas orthogonal

a) Détermination de μ^s

La condition (12) s'écrit,

$$\begin{aligned} \delta_{lm} &= \sum_{i,j=1}^{N_s} \sum_{q=1}^{N_s} \mu_{jl}^{s*} \mu_{mi}^s \langle p_j | \mathcal{S}_q | p_i \rangle \\ &= \sum_{i,j=1}^{N_s} \mu_{jl}^{s*} \mu_{mi}^s \left(\sum_{q \in \mathcal{E}_i} \chi_s(\mathcal{S}_q) \right) \delta_{ij} \\ &= \sum_{i,j=1}^{N_s} \mu_{jl}^{s*} \mu_{mi}^s \deg(p_i) \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (13)$$

où on a posé,

$$\deg(p_i) = \sum_{q \in \mathcal{E}_i} \chi_s(\mathcal{S}_q). \quad (14)$$

$\deg(p_i)$ est appelée *dégénérescence* du représentatif p_i . On peut montrer qu'elle ne dépend en fait pas du secteur s et qu'elle coïncide avec le nombre de symétries qui laisse le représentatif p_i invariant¹³, $\text{Card}(\mathcal{E}_i)$.

On voit donc qu'il est possible de choisir μ^s de sorte à satisfaire (13) en posant,

$$\mu_{ij}^s = \frac{\delta_{ij}}{\sqrt{\deg(p_i)}}. \quad (15)$$

La forme de μ^s est donc particulièrement simple dans le cas orthogonal: il suffit d'être capable de calculer les dégénérescences de chacun des parents. On remarque par ailleurs que, dans ce cas particulier, elle ne dépend pas du secteur de symétrie.

b) Calcul d'éléments de matrices

Une fois la matrice μ déterminée on peut chercher une expression des éléments de matrice $\langle \tilde{l} | \mathcal{O} | \tilde{m} \rangle$ où \mathcal{O} est un opérateur quelconque qui commute avec \mathcal{H} . Compte tenu de cette hypothèse et de la forme particulière (15) de μ , ces éléments de matrices s'écrivent de façon relativement simple. L'opérateur \mathcal{O} couple le parent $|p_m\rangle$

13. L'argument suivant permet de justifier ce point dans le cas des représentations de dimension 1. En effet, pour tout $p_0 \in (\mathcal{E}_i)$, $\deg(p_i) = \sum_{q \in \mathcal{E}_i} \chi_s(\mathcal{S}_q) = \sum_{q \in \mathcal{E}_i} \chi_s(\mathcal{S}_q \mathcal{S}_{p_0})$ car $\{\mathcal{S}_q, q \in \mathcal{E}_i\}$ forme un sous-groupe de $\{\mathcal{S}_q, q = 1, \dots, N_s\}$. Après sommation sur $p_0 \in \mathcal{E}_i$ il vient, $(\deg(p_i))^2 = \deg(p_i) \text{Card}(\mathcal{E}_i)$. Ainsi, soit $\deg(p_i) = 0$ ce qui correspond aux parents éliminés du secteur, soit $\deg(p_i) = \text{Card}(\mathcal{E}_i)$ qui ne dépend effectivement pas du secteur considéré.

à un certain nombre de configurations $|c_k\rangle_{k=1,\dots,N_c}$ avec des poids $(\alpha_k)_{k=1,\dots,N_c}$ qui dépendent de la forme particulière de \mathcal{O} . Chacune de ces configurations est reliée à son parent $|p_{q(k)}\rangle$ par une symétrie $\mathcal{S}_{r(k)}$. Seules les configurations dont le parent est $|p_l\rangle$, c'est-à-dire que $q(k) = l$, contribuent à l'évaluation de $\langle \tilde{l} | \mathcal{O} | \tilde{m} \rangle$. Finalement on obtient,

$$\langle \tilde{l} | \mathcal{O} | \tilde{m} \rangle = \sum_{\substack{k=1 \\ k \text{ tel que } q(k)=l}}^{N_c} \alpha_k \chi_s(\mathcal{S}_{r(k)}) \sqrt{\frac{\deg(p_l)}{\deg(p_m)}} \quad (16)$$

Cette expression, qui est au cœur de tout programme de diagonalisations exactes, permet de calculer assez simplement tout élément de matrice car elle a le mérite d'être explicite. Rappelons encore une fois que ceci est dû à la simplicité de la matrice μ dans le cas orthogonal.

3.4 Généralisation au cas non orthogonal

a) Détermination de μ^s

Si les états associés aux configurations ne sont pas orthogonaux la condition (12) s'écrit,

$$\delta_{lm} = \sum_{i,j=1}^{N_s} \mu_{jl}^{s*} \mu_{mi}^s \tilde{I}_{ij}^s, \quad (17)$$

avec

$$\tilde{I}_{ij}^s = \sum_{p=1}^{N_s} \chi_s(\mathcal{S}_p) \langle p_j | \mathcal{S}_p(p_i) \rangle. \quad (18)$$

Cette fois, la non-orthogonalité des états, rend impossible une détermination aussi explicite de μ^s que dans le cas orthogonal. Cependant, si on diagonalise *complètement* la matrice \tilde{I} (ceci suppose que l'on puisse diagonaliser complètement une matrice de taille N_s , mais nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 3.5) on peut obtenir une expression pour la matrice μ_s . En effet, si

$$P^{s\dagger} \tilde{I}^s P^s = \text{Diag}(d_1^s, \dots, d_{N_s}^s), \quad (19)$$

on vérifie simplement que

$$\mu_{ij}^s = \frac{1}{\sqrt{d_i^s}} P_{ij}^s \quad (20)$$

vérifie la condition (17). Remarquons qu'à présent, μ_s dépend explicitement du secteur de symétrie.

b) Calcul des éléments de matrice

À partir de cette matrice, on peut construire, selon les définitions (11) et (9), la base $|l\rangle$ qui est orthonormale et dans laquelle le hamiltonien est diagonal par bloc, chaque bloc correspondant à un secteur de symétrie. Le problème de la détermination des énergies propres du système se réduit donc à un problème aux valeurs propres conventionnel pour peu que l'on sache calculer les éléments de matrice $\langle \tilde{l} | \mathcal{H} | \tilde{m} \rangle$. De

façon générale, les éléments de matrice d'un opérateur \mathcal{O} qui commute avec \mathcal{H} sont donnés par

$$\langle \tilde{l} | \mathcal{O} | \tilde{m} \rangle = \sum_{i,j=1}^{N_s} \sum_{p=1}^{N_S} \mu_{ji}^{s*} \mu_{mi}^s \chi_s(\mathcal{S}_p) \langle p_j | \mathcal{O} |_{\mathcal{S}_p} (p_i) \rangle. \quad (21)$$

3.5 Bilan et systèmes accessibles

La méthode décrite dans cette partie permet donc ramener un problème aux valeurs propres généralisé (cf. (2)) mettant en jeu des matrices de taille $\sim \mathcal{N} \times \mathcal{N}$ (\mathcal{N} est la taille de l'espace de Hilbert) à une série de $2 \times N_S$ (où N_S est le nombre de symétries discrètes du système) problèmes aux valeurs propres conventionnels sur des matrices de taille $\sim (\mathcal{N}/N_S) \times (\mathcal{N}/N_S)$.

Cependant, il n'est qu'à comparer les expressions (16) et (21) pour mesurer les difficultés et les limitations causées par la non-orthogonalité des états. Dans le cas orthogonal, les éléments de matrices s'obtiennent simplement à l'aide d'un nombre assez limité d'opérations (cf. (16)). De plus la matrice obtenue est creuse : pour le modèle de Heisenberg chaque état de l'espace de Hilbert de dimension \mathcal{N} est couplé au plus à $\sim zN/2$ autres états (z est la coordinence du réseau et N sa taille) alors que \mathcal{N} croît exponentiellement avec N . Ceci autorise des diagonalisations directes (obtention de tout le spectre) jusqu'à des tailles de l'ordre de 20 sites. Il est encore possible d'aller au-delà, en se limitant au bas du spectre (état fondamental et au plus quelques centaines d'états excités) par utilisation de la méthode itérative de Lanczos [51, 52]. Il est ainsi possible d'atteindre des échantillons de 36 sites.

Dans le cas non orthogonal, une diagonalisation préalable et *complète* de la matrice de recouvrement est nécessaire dans chaque représentation (cf. paragraphe a)). Une méthode itérative est donc inutilisable, puisqu'elle ne permettrait pas d'effectuer cette première étape : non seulement il est très difficile d'obtenir un spectre complet avec les états propres correspondant par la méthode de Lanczos dès que le nombre d'états de l'espace dépasse une centaine, mais de plus, l'efficacité de cette méthode est fortement remise en cause lorsque les matrices ne sont pas creuses. On doit donc se limiter à des tailles de matrices plus modestes dans chaque représentation irréductible.

Ceci étant, la base non orthogonale des états SRRVB possède l'avantage de voir sa taille croître beaucoup moins vite que celle du sous-espace singulet (cf. paragraphe 1.4) avec la taille du système. Il s'est ainsi avéré possible d'accéder, dans cette base variationnelle, à tous les systèmes qui ont pu être atteints dans la base des états propre de S_z (c'est-à-dire jusqu'à 36 sites). Ceci permet, dans un premier temps, des confrontations directes des résultats. Il pourra être envisagé par la suite de traiter le cas du réseau de 48 sites qui semble être la limite actuelle pour une étude numérique dans la base SRRVB.

4 Description SRRVB du modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé*

Dans cette partie, nous passons à l'étude proprement dite du modèle trimérisé et du modèle conventionnel dans le sous-espace SRRVB. Les raisons qui nous ont amené à choisir cette base ont été exposées dans le paragraphe 1.4. L'objet principal de cette étude est de valider ou d'invalidier, par confrontation avec les diagonalisations exactes, une description globale des excitations non magnétiques de basse énergie du modèle en termes d'états SRRVB. En particulier, nous cherchons à déterminer si cette famille d'états peut permettre d'expliquer la prolifération des états singulets de basse énergie (qualitativement, mais aussi quantitativement en nous posant la question du comptage des niveaux) et de comprendre la structure continue du spectre singulet.

Enfin, dans la mesure où la prolifération de ces singulets est interprétée comme une manifestation de la frustration, nous comparons les résultats obtenus sur le réseau *kagomé* avec les propriétés qu'a le spectre SRRVB sur un modèle non frustré, le modèle de Heisenberg sur le réseau carré.

Avant tout calcul numérique, la première question qui se pose est celle de la sélection des singulets de basse énergie parmi les états SRRVB puisque (cf. paragraphe 1.4), le nombre d'états SRRVB sur le réseau *kagomé* est très supérieur aux singulets de basse énergie énumérés par WALDTMANN et coll. [5]. Une première réponse à la question de la sélection des états singulets a été donnée par MILA [20] à l'aide d'une approche de champ moyen sur le modèle trimérisé. Nous commençons par exposer brièvement ce résultat.

4.1 L'approche de champ moyen sur le modèle trimérisé

a) Le hamiltonien effectif

Dans le modèle trimérisé, tel qu'il a été présenté dans le paragraphe 2.2, le rôle privilégié que jouent les triangles Δ suggère de réexprimer le hamiltonien \mathcal{H}_δ en termes d'opérateurs définis non plus sur les spins mais sur les blocs triangulaires.

Cette première étape, qui s'apparenterait classiquement à un simple changement de variables, est relativement délicate à effectuer sur le modèle quantique et mérite qu'on s'y arrête. Un triangle peut se trouver dans trois états de spin total distincts : deux de spin $1/2$ et un de spin $3/2$. Puisque l'on s'intéresse aux excitations de basse énergie du modèle, il est raisonnable de ne pas tenir compte des états contenant des triangles de spin $3/2$. Dans le sous-espace ainsi défini, chaque triangle possède quatre états obtenus comme produits tensoriels d'un doublet de spin et d'un doublet de chiralité et peut donc être représenté à l'aide de deux opérateurs de moments cinétiques $1/2$, $\vec{\sigma}$ et $\vec{\tau}$. Les états propres de σ_z sont notés \uparrow et \downarrow et ceux de τ_z , L (chiralité gauche) et R (chiralité droite). L'opérateur τ^+ fait passer d'un état R à

un état L définis comme¹⁴,

$$|\alpha R\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|-\alpha\alpha\alpha\rangle + \omega|\alpha-\alpha\alpha\rangle + \omega^2|\alpha\alpha-\alpha\rangle)$$

$$|\alpha L\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|-\alpha\alpha\alpha\rangle + \omega^2|\alpha-\alpha\alpha\rangle + \omega|\alpha\alpha-\alpha\rangle),$$

où $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow et $\omega = \exp(2\pi i/3)$.

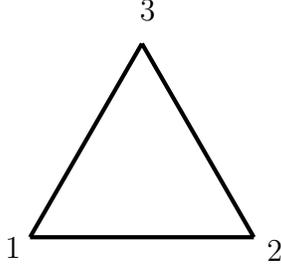


Figure I.14 – *Convention sur les triangles Δ .*
avec

$$\tilde{H}_{ij}^\sigma = \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j,$$

$$\tilde{H}_{ij}^\tau = (1 - 2(\alpha_{ij}\tau_i^- + \alpha_{ij}^2\tau_i^+))(1 - 2(\beta_{ij}\tau_j^- + \beta_{ij}^2\tau_j^+)).$$

$\langle i, j \rangle$ dénote une paire de triangles voisins. Les coefficients α_{ij} et β_{ij} dépendent du lien $\langle i, j \rangle$ considéré de la manière suivante : α_{ij} (respectivement β_{ij}) vaut $1, \omega^2, \omega$ selon que i (resp. j) vaut 1, 2 ou 3 en adoptant la convention de la Figure I.14.

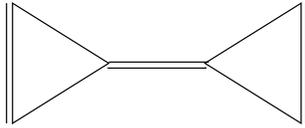


Figure I.15 – *Le problème à deux triangles.*

Dans ce sous-espace, la partie de \mathcal{H}_δ relative aux liens des triangles Δ est diagonale et vaut simplement $-(3/4)N_t$ où $N_t = N/3$ est le nombre de triangles Δ . Cette valeur, qui est l'énergie du fondamental du modèle pour $\delta = 0$, sera prise comme énergie de référence. Les termes restants couplent les degré de liberté de spin et chiraux des différents triangles. À l'ordre un en δ , seul les échanges entre triangles voisins interviennent et on peut montrer que \mathcal{H}_δ s'écrit (à un terme $-(3/4)N_t$ près),

$$\mathcal{H}_\delta = (\delta/9) \sum_{\langle i, j \rangle} \tilde{H}_{ij}^\sigma \tilde{H}_{ij}^\tau,$$

Le modèle obtenu est donc encore plus compliqué que le modèle initial et rappelle par sa forme le modèle de KUGEL-KHOMSKII introduit par ces auteurs dans le contexte des oxydes magnétiques à dégénérescence orbitale [53].

Dans le cas particulier où l'on ne considère que deux triangles voisins (cf. figure I.15) couplés par un lien δ , le problème se simplifie du fait que le hamiltonien se factorise en un produit d'une partie de spin et d'une partie chirale. Il suffit donc, pour diagonaliser ce système de diagonaliser séparément les deux parties. La partie chirale se diagonalise dans la base $|RR\rangle, |RL\rangle, |LR\rangle$ and $|LL\rangle$ selon,

$$|\phi_1^\tau(i, j)\rangle = \frac{1}{2}(1, -\beta_{ij}, -\alpha_{ij}, \alpha_{ij}\beta_{ij}) \quad E_1 = 9$$

$$|\phi_2^\tau(i, j)\rangle = \frac{1}{2}(1, \beta_{ij}, \alpha_{ij}, \alpha_{ij}\beta_{ij}) \quad E_2 = 1$$

$$|\phi_3^\tau(i, j)\rangle = \frac{1}{2}(1, -\beta_{ij}, \alpha_{ij}, -\alpha_{ij}\beta_{ij}) \quad E_3 = -3$$

$$|\phi_4^\tau(i, j)\rangle = \frac{1}{2}(1, \beta_{ij}, -\alpha_{ij}, -\alpha_{ij}\beta_{ij}) \quad E_4 = -3$$

14. Les états $|\alpha R\rangle$ et $|\alpha L\rangle$ ainsi définis sont aussi les états propres de l'opérateur de chiralité $\mathfrak{K} = \vec{S}_1 \cdot (\vec{S}_2 \times \vec{S}_3)$ avec les valeurs propres respectives $2\sqrt{3}$ et $-2\sqrt{3}$.

Il suffit donc pour obtenir le fondamental de choisir la fonction d'onde chirale $|\phi_1^\tau(i,j)\rangle$ ayant l'énergie la plus haute et de former pour la partie spin un dimère (noté $|\phi_{0,0}^\sigma(i,j)\rangle$ dans [20]). L'état obtenu possède une énergie de $-(3/4)\delta$ ce qui coïncide avec l'énergie du fondamental du modèle initial dans la configuration de dimères de la figure I.15.

b) L'approche de champ moyen

Le problème général est trop compliqué pour être résolu exactement car la factorisation du hamiltonien en partie spin et partie chirale n'est plus réalisée. MILA a proposé [20] de résoudre le modèle où le découplage entre spin et chiralité est réalisé par une approche de champ moyen :

$$\mathcal{H}_{MF} = \sum_{\langle i,j \rangle} (a_{ij}^\tau \tilde{H}_{ij}^\sigma + a_{ij}^\sigma \tilde{H}_{ij}^\tau - a_{ij}^\sigma a_{ij}^\tau)$$

où $a_{ij}^\tau \equiv \langle \tilde{H}_{ij}^\tau \rangle$ et $a_{ij}^\sigma \equiv \langle \tilde{H}_{ij}^\sigma \rangle$ doivent être déterminés de manière auto-cohérente. Ce problème, qui est *a priori* aussi compliqué que le modèle initial car il met en jeu des modèles de type Heisenberg sur le réseau triangulaire, est pourtant exactement soluble pour ce qui est de ses solutions de basse énergie. MILA a en effet pu montrer que si on appelle D un appariement deux à deux des triangles Δ (i.e. un pavage SRRVB du réseau triangulaire des triangles Δ) la fonction d'onde,

$$|\Phi_0(D)\rangle = \prod_{\langle i,j \rangle \in D} |\phi_1^\tau(i,j)\rangle \otimes |\phi_{0,0}^\sigma(i,j)\rangle$$

est une fonction propre de \mathcal{H}_{MF} avec $a_{ij}^\tau = 9, a_{ij}^\sigma = -3/4$ si $\langle i,j \rangle \in D$ et 0 sinon. Elle possède une énergie de $-(3\delta/8)N_t$ qui a pu être identifiée numériquement avec l'énergie du fondamental de \mathcal{H}_{MF} .

Cette approche permet donc, à l'aide de la solution exacte de la version de champ moyen d'un modèle effectif pour δ petit, de mettre en évidence un mécanisme de sélection d'états de basse énergie par appariement en singulets des triangles portant les liens forts. Le nombre des tels pavages D du réseau triangulaire de $N_t = N/3$ sites croît comme $1,15^N$ ce qui rend cette interprétation cohérente avec les résultats de diagonalisations exactes sur la prolifération des états de basse énergie.

4.2 Le modèle trimérisé

Lorsque les fluctuations quantiques sont prises en compte on peut se demander dans quelle mesure le mécanisme de sélection des singulets de basse énergie par appariement des triangles portant les liens forts reste valide. Afin de répondre à cette question nous avons étudié le modèle trimérisé dans la base SRRVB. Nous nous sommes intéressés à la forme du spectre, au comptage et à la caractérisation des états de base énergie dans les limites $\delta = 0$ et $\delta \ll 1$.

a) La limite $\delta = 0$ — état fondamental

Il peut sembler curieux de s'intéresser à une limite d'apparence aussi élémentaire que la limite $\delta = 0$. En effet, dans cette limite le modèle est simplement constitué

de $N/3$ triangles découplés et son spectre se détermine simplement. Comme nous allons le voir, il en va tout autrement dans la base des états SRRVB où le spectre est loin d'être trivial même pour $\delta = 0$. Cette limite fournit en outre un bon point de départ pour tenter d'élucider le mécanisme de sélection.

Dans la base SRRVB l'état fondamental du modèle s'obtient en occupant chacun des $N/3$ triangles dirigés vers le haut (Δ) avec un dimère. Les $N/6$ dimères restant à distribuer pour former un pavage SRRVB sont répartis sur les triangles dirigés vers le bas (∇). L'état ainsi obtenu est un *état propre* du hamiltonien car tous les défauts sont localisés sur des triangles portant une intégrale d'échange nulle. L'énergie propre associée vaut simplement $-(3/4) \times (N/3) = -(N/4)$. Pour obtenir l'état fondamental $|\psi\rangle$, on a donc maximisé le nombre de dimères de la configuration sur les liens forts ou encore de manière équivalente on a minimisé le nombre de défauts sur ces même liens :

$$n_{\text{def}}^{\Delta}(|\psi\rangle) = 0. \quad (22)$$

Ceci peut être vu directement à partir de la formule (6). Si on se place dans le sous-espace des états SRRVB vérifiant la condition (22), il est clair que dans ce sous-espace aucun graphe de transition n'a de défaut sur des triangles dirigés vers le haut : $n_{\text{def}}^{\Delta}(\mathcal{G}) = 0$. Par conséquent (6) s'écrit simplement $\langle \varphi | \mathcal{H}_0 | \psi \rangle = -(N/4) \langle \varphi | \psi \rangle$ et le problème aux valeurs propres généralisé associé admet $E = -(N/4)$ comme solution évidente.

La dégénérescence de ce fondamental SRRVB est le nombre de pavages vérifiant la condition (6). Ce nombre n'est *a priori* pas simple à déterminer, mais il se trouve qu'on peut l'évaluer exactement en utilisant la bijection suivante : à chaque état vérifiant (6) on peut associer un unique pavage par des dimères du réseau triangulaire formé par les $N/3$ triangles dirigés vers le haut, et réciproquement. En effet , il est évident qu'on peut associer à tout pavage du super-réseau triangulaire une unique couverture de dimère du réseau initial (cf. figure I.16). Le pavage ainsi construit contient deux fois plus de dimères sur des liens de triangles dirigés vers le haut que de liens sur les triangles dirigés vers le bas. On maximise donc le nombre de dimères sur les triangles Δ , ce qui équivaut à (22). Réciproquement, si on part d'un état SRRVB vérifiant (22) on peut associer d'une manière unique les triangles Δ par paires. Partant du dimère noté (1) sur le triangle (T1) (cf. figure I.16), l'existence d'un dimère (2) sur le triangle ∇ voisin est nécessaire car tout site est engagé dans un lien dimère. Enfin, l'existence du dimère (3) sur le triangle (T2) est acquise car, par hypothèse, aucun triangle Δ n'est un défaut. (T1) est donc associé de manière unique au triangle (T2). La dégénérescence cherchée est donc égale au nombre de pavages de dimères d'un réseau triangulaire de $N/3$ sites. Ce nombre croît donc comme $\sim (\alpha_t)^{N/3}$ avec $\alpha \simeq 1,5351$ (cf. paragraphe 1.4). D'où une dégénérescence $\sim 1,1536^N$.

Que vaut cette même dégénérescence dans le *secteur singulet* ($S=0$) complet du modèle? Pour $\delta = 0$ le modèle s'écrit simplement,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N/3} \left(S_{\Delta_i} (S_{\Delta_i} + 1) - (9/4) \right).$$

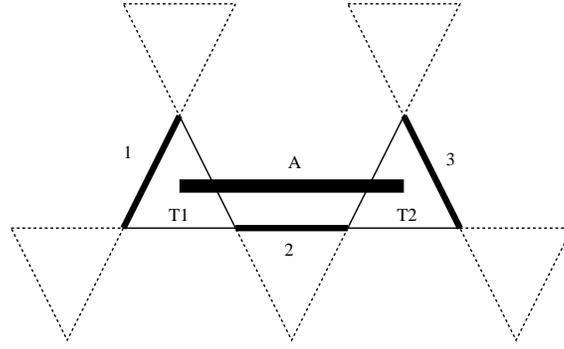


Figure I.16 – Le nombre de pavages de dimères (A) du réseau triangulaire à $N/3$ sites formé par les triangles dirigés vers le haut est égal au nombre d'état SRRVB du réseau kagomé vérifiant la condition (13).

Nombre de sites	12	24	36	N
Sous-espace $S = 0$	132	$2,1 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^8$	$\sim \frac{2^N}{N^{3/2}}$
Dég. du fondamental ($S = 0$)	32	35844	$5,4 \cdot 10^5$	$\sim \frac{1,5874^N}{N^{3/2}}$
Sous-espace SRRVB	32	512	8192	$\sim 1,26^N$
Dég. du fondamental (SRRVB)	12	72	348	$\sim 1,1536^N$

TAB. I.1 – Tailles de différents sous-espaces discutés dans le texte en fonction du nombre de sites du système.

Ainsi le fondamental du système s'obtient simplement en fixant le spin total de chaque triangle Δ à $1/2$ et en couplant ces $N/3$ spins $1/2$ en un spin nul. Par conséquent, la dégénérescence vaut simplement $2^{N/3} (N/3)! / [(N/6)!(1 + N/6)!]$ où le facteur combinatoire correspond à la taille du secteur singulet de $N/3$ spins $1/2$ et le facteur $2^{N/3}$ se rapporte aux deux manières de coupler trois spins $1/2$ en un spin $1/2$ (degré de liberté chiral).

Le tableau I.1 résume les tailles des différents sous-espaces discutés pour les échantillons de taille finie et à la limite N grand.

L'étude du modèle dans la limite $\delta = 0$ révèle donc une tendance naturelle de la base SRRVB à sélectionner des représentants du fondamental du modèle dont le nombre croît comme $1,15^N$. Par ailleurs, les configurations sélectionnées réalisent des couvertures du réseau triangulaire formé par les triangles Δ ce qui dénote un ordre de dimère à courte portée alors même que les triangles Δ sont sans interactions. Avant d'étudier le comportement du modèle pour $\delta \ll 1$ achevons de caractériser le spectre SRRVB pour $\delta = 0$.

b) La limite $\delta = 0$ — états excités

La cas des états excités du modèle complètement trimérisé n'est pas un problème simple dans la base SRRVB. En effet, on pourrait imaginer construire les excitations en peuplant progressivement de défauts les triangles Δ depuis la valeur $n_{\text{def}}^{\Delta}(|\psi\rangle) = 0$ jusqu'à $n_{\text{def}}^{\Delta}(|\psi\rangle) = N/6$. Mais, une telle description ne peut être qu'approximative dans la mesure où, mis à part pour $n_{\text{def}}^{\Delta}(|\psi\rangle) = 0$ où les états correspondants sont

états propres, n_{def}^{Δ} n'est pas une quantité conservée par le hamiltonien : les états engendrés par application du hamiltonien sur un état $|\psi\rangle$ tel que $n_{\text{def}} \neq 0$ ont un recouvrement non nul avec *tous* les états SRRVB.

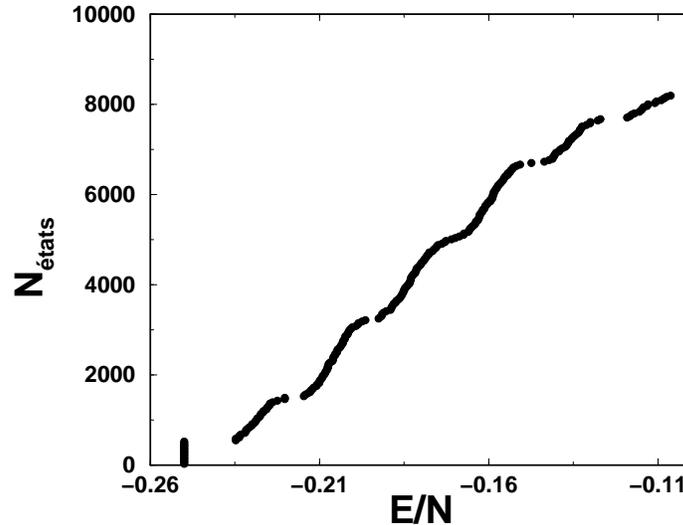


Figure I.17 – Spectre du hamiltonien \mathcal{H}_0 dans la base SRRVB pour un échantillon de 36 sites. Est porté en ordonnée le nombre d'états dont l'énergie par sites est plus petite que E/N (abscisse). Le spectre possède une structure en $(N/6) + 1$ bandes à l'intérieur desquelles n_{def} est fixé.

Cependant cette image permet une description qualitativement satisfaisante du spectre SRRVB. On voit sur la figure I.17, que le spectre du modèle se sépare en bandes. La plus basse correspond au fondamental dégénéré et les $N/6$ suivantes sont formées par des combinaisons linéaires d'états SRRVB ayant le même nombre de défauts n_{def}^{Δ} sur les triangles Δ (une caractérisation explicite des états de chaque bande est donnée dans la partie suivante pour $\delta \neq 0$). On remarque en particulier que la bande correspondant au fondamental est clairement séparée des autres bandes.

c) Trimérisation forte ($\delta \ll 1$)

Lorsque $\delta \neq 0$ tout en restant faible on peut s'attendre à ce que cette perturbation vienne modifier la forme du spectre obtenu précédemment et on peut se demander si la structure de bande persiste. Pour les bandes correspondant à $n_{\text{def}}^{\Delta} \neq 0$, on peut prévoir un élargissement et, compte tenu de leur faible séparation, un mélange. Par contre, selon le même scénario, la perturbation appliquée sur les fondamentaux dégénérés ne provoque qu'un faible élargissement. Comme par ailleurs cette bande est nettement séparée des autres pour $\delta = 0$, le mélange avec les autres états est attendu pour des valeurs de δ plus élevées.

La structure du spectre pour $\delta = 0,1$ (cf. figure I.18) obtenue numériquement confirme ces prévisions. En particulier, la bande des états $n_{\text{def}}^{\Delta} = 0$ est clairement

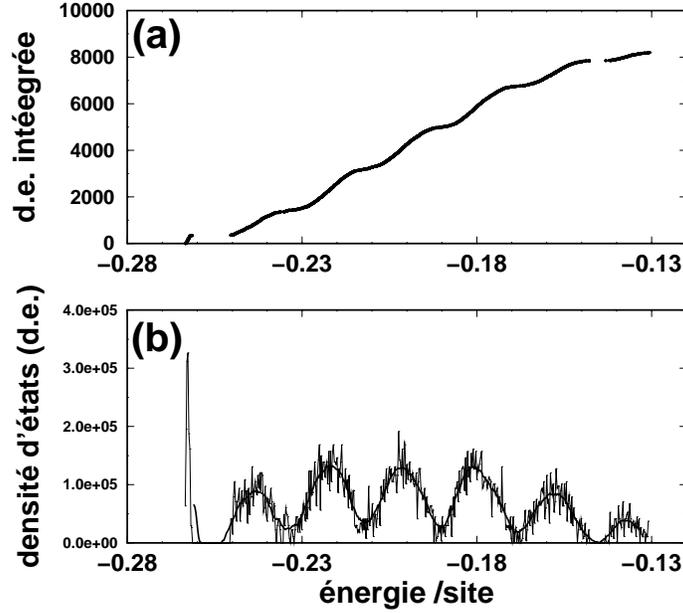


Figure I.18 – Spectre du hamiltonien \mathcal{H}_δ dans la base SRRVB pour un échantillon de 36 sites avec $\delta = 0,1$. En haut, la densité d'état intégrée (cf. figure I.17), en bas la densité d'états. La structure de bande s'estompe pour $\delta \neq 0$ mais reste qualitativement correcte. La bande de basse énergie reste clairement séparée des autres bandes.

séparée des suivantes. Ceci indique que pour des valeurs de δ faibles, le critère de sélection des singulets de basse énergie dans la base SRRVB reste le même que pour $\delta = 0$.

Précisons la nature des états excités. Notons \hat{N}_∇ et \hat{N}_Δ les opérateurs qui énumèrent respectivement le nombre de dimères d'un état SRRVB sur les triangles ∇ et Δ . Ces quantités sont reliées au nombre de défauts par $\langle n_{\text{def}}^\Delta \rangle = (N/3) - \langle \hat{N}_\Delta \rangle$. Par ailleurs, $\hat{N}_\nabla + \hat{N}_\Delta = (N/2)$. Nous avons calculé les valeurs moyennes $\langle \hat{N}_\Delta \rangle$ et $\langle \hat{N}_\nabla \rangle$ pour tous les états propres de \mathcal{H}_δ avec $\delta = 0,1$ pour l'échantillon de 36 sites. La figure I.19 montre clairement que toutes les bandes restent caractérisées par une valeur fixée de n_{def}^Δ .

Introduisons à présent un paramètre global attaché au spectre SRRVB pour une valeur fixée de δ . Notons $\mathcal{N}_N(\Delta)$ le nombre d'états SRRVB, pour un échantillon de taille N , dont l'énergie *totale* mesurée par rapport au fondamental est plus petite que Δ . Nous avons effectué une analyse de taille finie de $\mathcal{N}_N(\Delta)$ en prenant en compte tous les échantillons de taille paire accessibles (12,18,24,30 et 36 sites). Cette étude montre que, pour tout Δ , $\mathcal{N}_N(\Delta)$ croît exponentiellement avec la taille du système :

$$\mathcal{N}_N(\Delta) = A(\Delta) \alpha(\Delta)^N. \quad (23)$$

Le paramètre α mesure donc la prolifération des états singulets d'énergie totale plus petite que Δ .

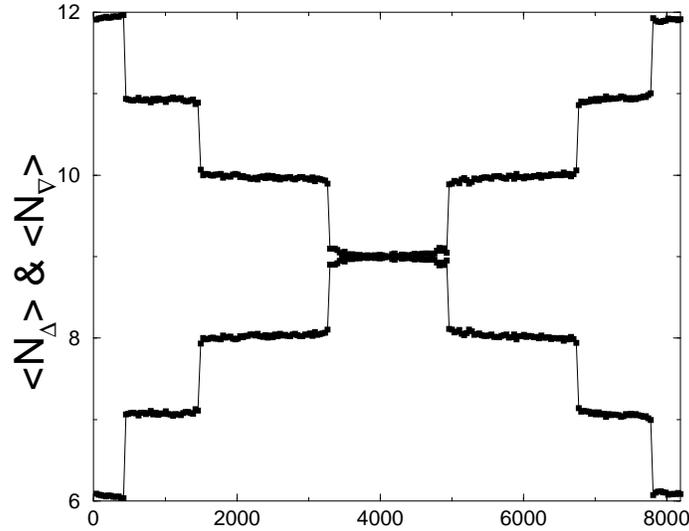


Figure I.19 – Valeurs moyennes de \hat{N}_{Δ} et \hat{N}_{∇} (ordonnée) calculées dans tous les états propres (du fondamental à l'état le plus excité, en abscisse) de \mathcal{H}_{δ} avec $\delta = 0,1$ pour l'échantillon de 36 sites.

Le comportement de $\alpha(\Delta)$ pour $\delta = 0,1$ est représenté sur la figure I.20. La structure en plateaux de cette fonction est le reflet de l'existence de bandes dans les spectres de taille finie. En particulier, le premier plateau correspond à la bande la plus basse dont la taille croît comme $1,15^N$. Ceci constitue une confirmation des résultats exposés précédemment.

d) Spectre SRRVB / Spectre exact

Les résultats obtenus montrent que la base SRRVB sélectionne spontanément quelques états singulets parmi ceux qui minimisent l'énergie pour $\delta = 0$ (cf. TAB. I.1). Par ailleurs, le nombre de ces états croît de la même manière que le nombre de singulets présents dans le gap singulet-triplet du modèle isotrope. Si cette sélection est réellement pertinente, on doit pouvoir identifier dans le spectre exact, au moins pour δ petit, le même type de sélection.

Nous confrontons donc les spectres d'échantillons de 12 sites pour $\delta = 0,25$, dans la base SRRVB et dans l'espace singulet complet (cf. TAB. I.2). Il apparaît que la base SRRVB donne une description convaincante du spectre de basse énergie : l'ordre des niveaux, leur dégénérescence est correctement reproduite. Les valeurs numériques des énergies sont suffisamment précises pour permettre une identification des niveaux non équivoque.

e) Conclusion

En conclusion, au-delà du champ moyen, la physique de basse énergie du modèle trimérisé est bien reproduite en utilisant la base variationnelle des états SRRVB : les états de basse énergie sont sélectionnés sur un critère énergétique, la maximisation des dimères sur les liens forts, ce qui équivaut à minimiser le nombre de défauts

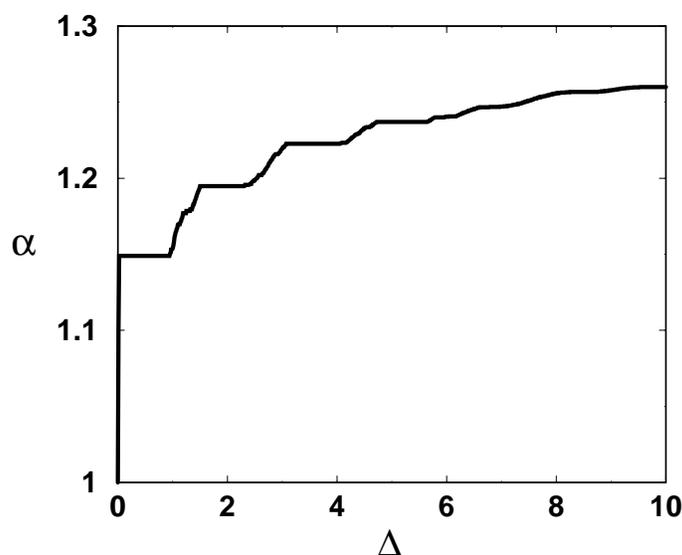


Figure I.20 – *Extrapolation de $\alpha(\Delta)$ pour $\delta = 0,1$ obtenue par analyse de taille finie des spectres des échantillons de 12, 18, 24, 30 et 36 sites. Le premier plateau $\alpha \sim 1,15$ correspond à la bande d'énergie la plus basse. (On vérifie que, lorsque Δ devient grand, α tend vers la valeur 1,26 puisque tous les états SRRVB sont comptés.)*

Diagonalisations exactes	SRRVB	Deg.
-0,29530	-0,29513	1
-0,29049	-0,28714	2
-0,29027	-0,28644	1
-0,28597	-0,28453	3
-0,28187	-0,28053	3

TAB. I.2 – *Comparaison des niveaux d'énergie les plus bas entre les spectres exact et SRRVB sur un échantillon de 12 sites avec $\delta = 0,25$.*

sur les triangles formés par ces liens. Le nombre de ces états croît comme $1,15^N$ en accord avec les résultats exacts et l'approche de champ moyen.

4.3 Le modèle isotrope

Lorsque δ tend vers 1 on peut se demander si le mécanisme de sélection décrit ci-dessus reste valide et si le sous-espace SRRVB produit toujours une bonne description des singulets de basse énergie du modèle.

a) Caractéristiques du spectre SRRVB

Au point isotrope, il n'existe aucune raison *a priori* d'observer le critère énergétique dégagé dans le cas trimérisé. Nous n'avons d'ailleurs pas pu mettre en évidence une telle sélection. Il semble que le mélange des bandes qui apparaît pour δ petit soit com-

plet à la limite isotrope. En effet, le calcul des spectres SRRVB pour les échantillons de 12, 18, 24, 30 et 36 sites à la limite isotrope (cf. figure I.21) montre un changement radical dans la structure du spectre qui a cette fois la forme d'un *continuum* d'états.

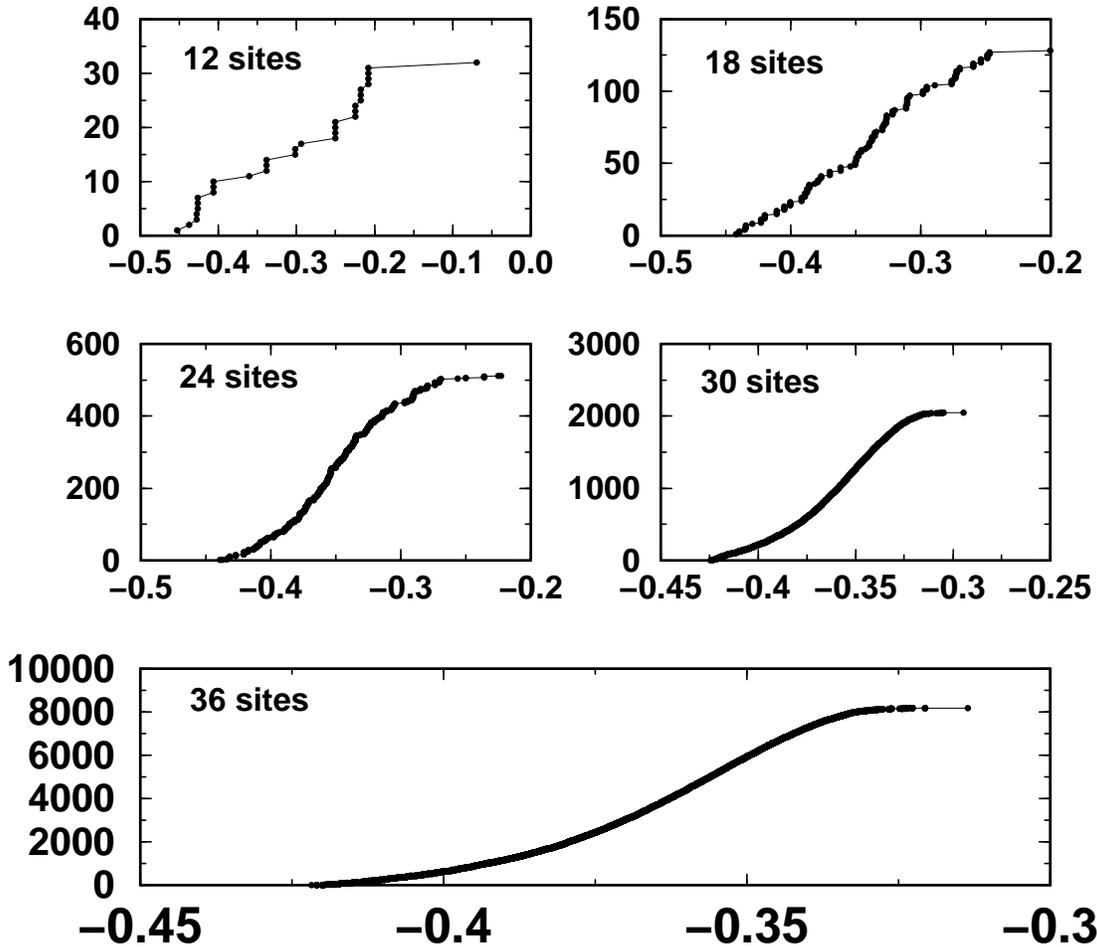


Figure I.21 – *Densité d'état intégrée pour les échantillons de 12, 18 , 24, 30 et 36 sites à la limite isotrope. La structure du spectre est celle d'un continuum d'états.*

Ceci est tout à fait en accord qualitatif avec les résultats de diagonalisations exactes présentés en début de chapitre (cf. figure I.4). Remarquons toutefois que ce résultat diffère fortement de celui obtenu par ZENG et ELSER [39]. Leur étude, basée elle aussi sur les états SRRVB, conclut à l'existence d'un gap à l'intérieur du spectre singulet et contredit donc l'image dégagée par les diagonalisations exactes. Il faut cependant remarquer que cette étude repose sur une méthode de développement qui utilise comme petit paramètre le recouvrement entre états SRRVB: tronqué à un ordre donné ce développement néglige la non-orthogonalité au delà d'un certain seuil. Bien que raisonnable cette approximation est peut-être à l'origine des désaccords que nous constatons. Rappelons que la méthode que nous avons utilisée ne contient pas

Diagonalisations exactes	SRRVB	Deg.	S
-0,45374	-0,45313	1	0
-0,44403	-0,43764	1	0
-0,44152	-0,42803	2	0
-0,43044	-0,42703	3	0
-0,42185	XXX	9	1
-0,41438	-0,40625	3	0

TAB. I.3 – Comparaison des niveaux d'énergie les plus bas entre les spectres exact et SRRVB sur un échantillon de 12 sites avec $\delta = 1$.

d'approximation : la non-orthogonalité de la famille d'états est complètement prise en compte.

Comme on peut s'y attendre, notre méthode fournit une valeur variationnelle plus basse de l'énergie du fondamental. Pour le réseau de 36 sites nous obtenons $E_0 = -0.42182$ ce qui se situe à 3% au-dessus de la valeur exacte. On peut mettre en relation ce relativement faible écart à la valeur exacte avec le fait que la base SRRVB représente pour cet échantillon $\sim 1,71 \cdot 10^{-5}$ de la taille du secteur singulet. La sélection opérée en utilisant cette base est donc très sévère.

b) Comptage des états

Comme le sous-espace SRRVB ne peut pas donner d'informations sur la valeur du gap singulet-triplet, la confrontation directe avec les diagonalisations exactes du comptage des singulets sous le gap singulet-triplet est délicate. Pour réaliser la comparaison la seule méthode possible est de prendre la valeur exacte du gap singulet-triplet pour procéder au comptage dans le spectre SRRVB. Ce faisant, il ne faut pas perdre de vue que, même si les états SRRVB produisent une description correcte de la structure des singulets de basse énergie (ordre des niveaux, dégénérescences), l'échelle d'énergie des excitations SRRVB a toutes les chances d'être légèrement différente de la véritable échelle d'énergie. En effet, les états SRRVB ne sont pas des états propres exacts du modèle. Ces derniers sont certainement des états SRRVB habillés de fluctuations qui modifient cette échelle d'énergie. Cependant la relative précision obtenue sur l'énergie du fondamental laisse espérer qu'une comparaison semi-quantitative entre les résultats exacts et SRRVB est possible.

Pour un échantillon de petite taille on peut vérifier que la structure du spectre d'excitations est correcte au moins jusqu'au premier triplet (cf. TAB. I.3).

Pour discuter plus précisément la comparaison avec les résultats de diagonalisations exactes, nous avons calculé une nouvelle fois $\alpha(\Delta)$ à la limite isotrope (cf. figure I.22). Comme attendu, l'aspect continu du spectre SRRVB conduit à l'absence de plateaux dans $\alpha(\Delta)$, ce qui confirme le complet mélange des bandes du modèle trimérisé. De façon plus remarquable, l'analyse de taille finie prouve que *pour tout* Δ , le nombre des états SRRVB croît exponentiellement avec la taille du système. Ceci indique que cette famille d'états ne se contente pas de reproduire l'aspect continu du spectre mais donne aussi une bonne description de la prolifération d'états singulets du secteur de basse énergie du modèle.

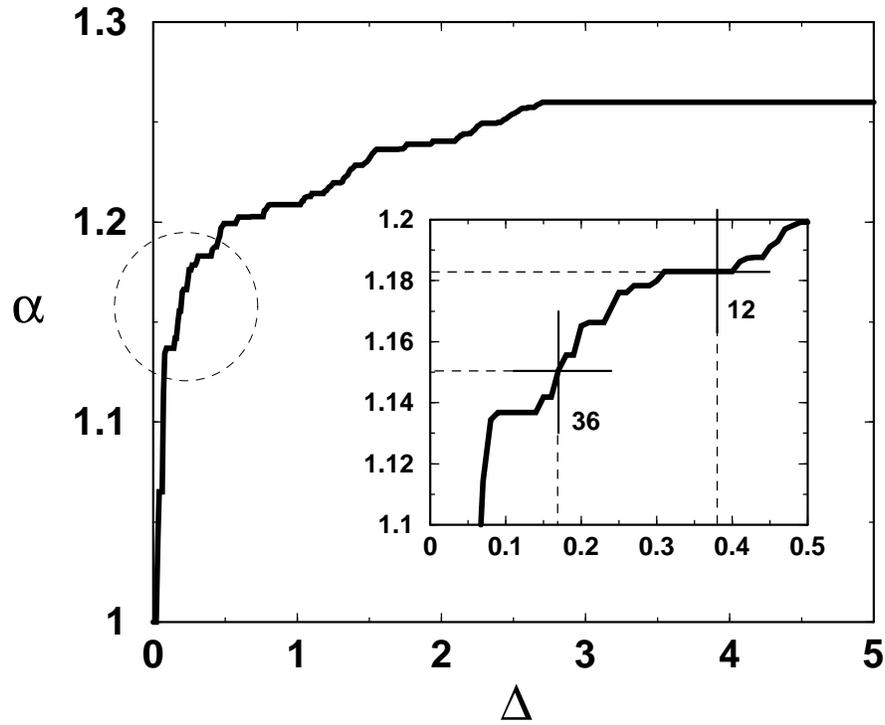


Figure I.22 – $\alpha(\Delta)$ dans la limite isotrope. En encart figure un agrandissement de la région cerclée de la figure principale. L'abscisse des points marqués d'une croix correspond aux valeurs des gaps singulet-triplet pour des échantillons de 36 et 12 sites obtenus par diagonalisations exactes.

De façon plus quantitative, intéressons-nous à la valeur que prend α dans la gamme d'énergie du gap singulet-triplet. Les valeurs de ce gap vont de 0,38 pour le système de 12 sites, à 0,17 pour l'échantillon de 36 sites [5]. Ces deux points sont représentés dans l'encart de la figure I.22. On remarque donc que dans cette gamme d'énergie la valeur de α pour le spectre SRRVB varie de $\sim 1,15$ à $\sim 1,18$ ce qui est en assez bon accord avec les résultats de diagonalisations exactes.

4.4 Un modèle non frustré

À ce stade de l'étude, on peut se demander si les résultats de l'approche SRRVB et plus particulièrement l'aspect continu du spectre dans la limite $\delta = 1$ sont réellement des spécificités du modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* correctement décrites par les états SRRVB ou plutôt des caractéristiques plus ou moins générales de cette famille d'états qui conduiraient à un spectre singulet de ce type quel que soit le modèle considéré. Pour répondre à cette importante question nous avons étudié à l'aide des états SRRVB un modèle non frustré: le modèle de Heisenberg sur le réseau carré.

Nous avons réalisé les calculs sur les échantillons de 16, 18, 20 et 26 sites. Les résultats de cette analyse sont qualitativement différents de ceux obtenus avec le

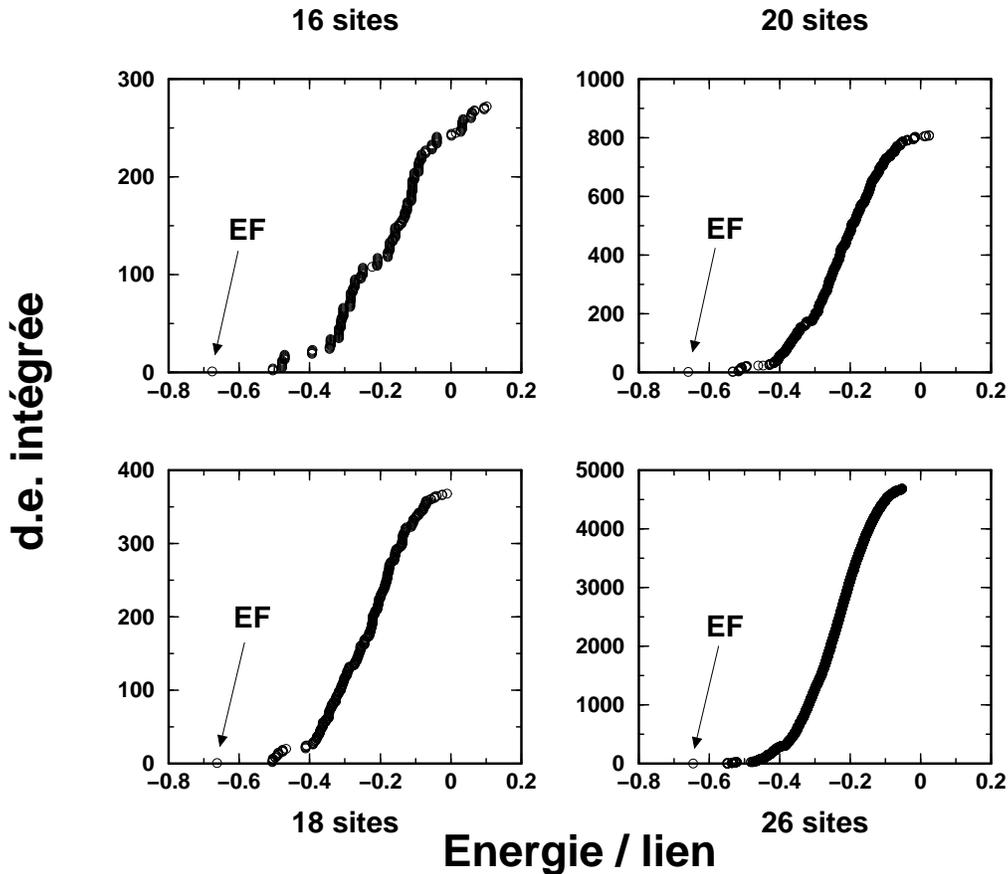


Figure I.23 – Spectre SRRVB du hamiltonien sur le réseau carré pour les échantillons de 16, 18, 20 et 26 sites. À basse énergie, ce spectre est qualitativement différent de celui d’un modèle frustré comme le modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé*. Une énergie finie sépare le fondamental SRRVB de la première excitation SRRVB.

réseau *kagomé* (cf. figure I.23). En particulier, la première excitation est séparée du fondamental par un gap. Même si l’extrapolation de la valeur de ce gap à la limite thermodynamique est difficile, les données suggèrent assez clairement qu’elle n’est pas nulle (cf. figure I.24).

Il est évident que ce spectre ne décrit pas le secteur singulet du modèle sur le réseau carré qui ne comporte pas de gap : les excitations singulet de basse énergie sont les états à deux magnons. Mais cela met nettement en évidence que la structure continue du spectre SRRVB observée sur le réseau *kagomé* est une spécificité de ce modèle très frustré.

4.5 Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus dans la base des états SRRVB montre que cette base variationnelle permet de décrire correctement les propriétés du modèle dans sa version trimérisée et dans sa version isotrope. Dans le cas du modèle trimérisé, elle fournit

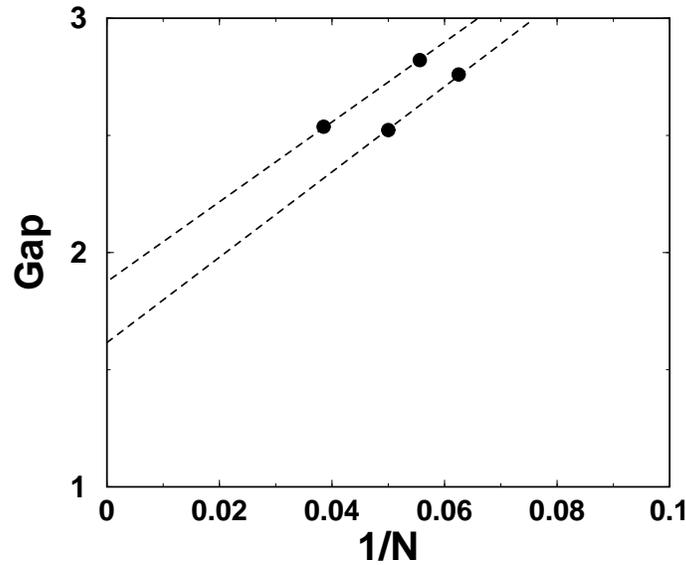


Figure I.24 – Différence d'énergie totale entre le premier état excité SRRVB et le fondamental SRRVB sur le réseau carré (16, 18, 20 et 26 sites) en fonction de l'inverse de la taille. L'extrapolation suggère une valeur non nulle de ce gap à la limite thermodynamique.

une image simple des excitations de basse énergie et un critère de sélection des états de basse énergie qui sont obtenus en minimisant le nombre des défauts sur les triangles portant les liens forts. Le nombre de ces états croît comme $1,15^N$. Ces mêmes états peuvent être vus comme des états SRRVB sur le réseau triangulaire formé par les triangles à liens forts, ce qui confirme, au-delà du champ moyen, la pertinence de l'approche par le modèle effectif [20]. Dans la limite isotrope les états SRRVB permettent de reproduire le caractère continu du spectre des excitations singulet, ce qui est en accord avec les résultats de diagonalisations exactes. De plus, le spectre obtenu est très semblable au spectre de diagonalisations exactes. En particulier, le nombre de singulets de basse énergie croît exponentiellement avec la taille du système à toute échelle d'énergie. Enfin, ces propriétés ne sont pas des spécificités de la base SRRVB mais bien de la forte frustration du modèle étudié: le spectre SRRVB sur le réseau carré comporte un gap.

Cette étude jette donc les bases d'une approche variationnelle du secteur singulet du modèle de Heisenberg sur des réseaux frustrés. Bien des questions restent ouvertes.

En premier lieu, les propriétés thermodynamiques du modèle à basse température sont encore difficiles à cerner. En particulier la question du comportement de la chaleur spécifique à basse température n'est pas complètement élucidée. Il faudrait pour cela avoir accès à une extrapolation de la densité d'états dans la limite d'un grand nombre de sites. Une étude plus approfondie des excitations SRRVB permettra peut-être d'éclaircir ce point.

Si elles ne sont pas directement applicables aux réalisations expérimentales met-

tant en jeu des plans *kagomé*, les idées dégagées ici, en validant l'approche du hamiltonien effectif introduit dans [20], laissent entrevoir l'intérêt qu'il y aurait à généraliser ce hamiltonien à des spins plus grands, et à étudier en détail ses propriétés.

Mentionnons enfin, qu'il pourrait être intéressant de tester l'approche SRRVB sur le réseau Pyrochlore, l'analogue tridimensionnel du réseau *kagomé*, qui semble présenter lui aussi de nombreux singulets de basse énergie.

Chapitre II

Gap de spin et singulets de basse énergie : un modèle exactement soluble

Les propriétés du spectre du hamiltonien de Heisenberg antiferromagnétique pour des spins $1/2$ sur le réseau *kagomé* décrites et étudiées dans le chapitre précédent sont attribuées d'une part à la frustration du modèle et d'autre part à la faible coordinence de ce réseau. En effet, si on limite par exemple la discussion au cas bidimensionnel, toute une variété de modèles permet d'apprécier le rôle de ces deux paramètres. Rappelons succinctement que sur le réseau carré (absence de frustration) le fondamental possède un fondamental ordonné (de type Néel) et le spectre des excitations ne comporte pas de gap. L'introduction de la frustration sur le réseau par le biais d'une interaction entre seconds voisins modifie radicalement ce scénario. Comme l'ont montré SHASTRY et SUTHERLAND sur le modèle portant leurs noms [54], le fondamental peut selon l'importance de la frustration changer de nature en devenant désordonné du type VBC. Parallèlement, la forme du spectre se modifie et un gap s'ouvre entre ce fondamental et le premier état triplet. Si de plus la connectivité du réseau est abaissée on conçoit que l'on favorise des phases désordonnées. Dans ce schéma, le réseau *kagomé* se range naturellement dans la catégorie des systèmes très frustrés et peu connectés, d'où une radicalisation des effets habituels (gap et singulets de basse énergie) sur son spectre.

Pourtant, on peut remarquer d'une part que ces propriétés ont été essentiellement mises en évidence par des techniques numériques (cf. chapitre précédent) et d'autre part qu'on ne connaît pas d'autre exemple d'un modèle analogue (spins $1/2$, frustré) ayant des propriétés semblables (gap et nombre macroscopique de singulets sous le gap).

Nous présentons dans ce chapitre un modèle possédant effectivement ces mêmes propriétés et dont la structure du spectre peut être précisée de manière exacte. On peut de plus montrer que l'état fondamental de ce modèle possède une entropie résiduelle dont la valeur est $(1/4) \ln 2$ par spin. Puisqu'il met en jeu des tétraèdres couplés (sur une chaîne) et qu'il n'est pas sans rappeler par ses propriétés et par certains aspects de sa topologie le réseau pyrochlore [55] nous faisons référence à ce

modèle sous le nom d' « analogue 1d du pyrochlore » [56].

1 Un analogue unidimensionnel du réseau pyrochlore

1.1 Présentation du modèle

Le modèle que nous nous proposons d'étudier est une chaîne dont la cellule élémentaire est un tétraèdre (cf. figure II.1). Le réseau peut aussi être vu comme une alternance de spins et de triangles. En notant $(1,i)$, $(2,i)$, $(3,i)$, $(4,i)$ les quatre spins du tétraèdre i , le hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & J_1 \sum_i (\vec{S}_{2,i} \cdot \vec{S}_{3,i} + \vec{S}_{3,i} \cdot \vec{S}_{4,i} + \vec{S}_{4,i} \cdot \vec{S}_{2,i}) \\ & + J_2 \sum_i \vec{S}_{1,i} \cdot (\vec{S}_{2,i} + \vec{S}_{3,i} + \vec{S}_{4,i}) \\ & + J_3 \sum_i (\vec{S}_{2,i} + \vec{S}_{3,i} + \vec{S}_{4,i}) \cdot \vec{S}_{1,i+1} \end{aligned} \quad (1)$$

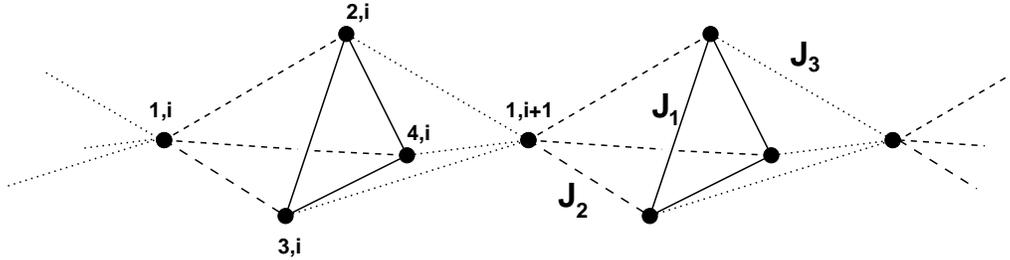


Figure II.1 – Alternance de spins $(1,i)$ et de triangles $T_i = \{(2,i), (3,i), (4,i)\}$. Les liens situés à l'intérieur des triangles portent l'intégrale J_1 , ceux reliant un triangle à son spin voisin de gauche (resp. de droite) sont associés à l'intégrale J_2 (resp. J_3).

Ce modèle est bien évidemment frustré puisqu'il comporte des plaquettes (triangles) formées d'un nombre impair de liens. Avant d'étudier le modèle quantique on peut reprendre la discussion que nous avons menée au début du chapitre précédent concernant le fondamental classique des modèles sur les réseaux *kagomé* et triangulaires.

1.2 Brève discussion classique

Si on note \vec{T}_i le vecteur $\vec{S}_{2,i} + \vec{S}_{3,i} + \vec{S}_{4,i}$ et θ_i (respectivement φ_i) l'angle que fait \vec{T}_i avec $\vec{S}_{1,i}$ (resp. $\vec{S}_{1,i+1}$), le hamiltonien classique du système s'écrit (à une constante près),

$$\mathcal{H}_{\text{class.}} = \sum_i T_i \left(S(J_2 \cos \theta_i + J_3 \cos \varphi_i) + \frac{J_1}{2} T_i \right), \quad (2)$$

où T_i est la norme \vec{T}_i et S la norme fixée des vecteurs $\vec{S}_{j,i}$.

Il est clair que les angles qui minimisent cette expression (si $J_2 \neq 0$ et $J_3 \neq 0$) sont $\theta = \varphi = \pi$. Le fondamental classique est donc de type ferrimagnétique : deux sous-réseaux (celui des spins $\vec{S}_{1,i}$ et celui des triangles \vec{T}_i) adoptent un ordre ferromagnétique avec des polarisations opposées et une polarisation globale *a priori* non nulle.

En fonction de T_i le minimum de l'expression sur chaque cellule i est atteint pour $T/S = (J_2 + J_3)/J_1$. Cette valeur ne peut excéder 3 (cas où chaque triangle se polarise complètement). Donc deux cas se présentent :

- $J_2 + J_3 \leq 3J_1$. La polarisation $T/S = (J_2 + J_3)/J_1$ sur le sous-réseau des triangles \vec{T}_i croît linéairement avec J_2 et J_3 .
- $J_2 + J_3 > 3J_1$. La valeur de T est saturée à $3S$.

La dégénérescence de ce fondamental classique est bien sûr différente selon les valeurs de J_2 et J_3 . Si on se trouve dans le second cas, le système classique ne comporte plus que 2 degrés de liberté correspondant aux rotations globales du système. Par contre, si $J_2 + J_3 < 3J_1$, la dégénérescence est macroscopique car *chaque* triangle conserve 3 degrés de liberté classiques : les 6 degrés de liberté sont contraints par la direction de \vec{T}_i (deux conditions) et sa norme (une condition).

Cette étude classique suggère donc qu'il existe une valeur critique $(J_2 + J_3)_c = 3J_1$ (dont la valeur peut éventuellement être modifiée par les fluctuations quantiques) de part et d'autre de laquelle les propriétés du système sont très distinctes : pour $(J_2 + J_3) > (J_2 + J_3)_c$ le système adopte un ordre ferrimagnétique dû à l'échange effectif antiferromagnétique entre spins et triangles et le fondamental classique ne possède que des degrés de liberté globaux. Par contre, pour $(J_2 + J_3) < (J_2 + J_3)_c$ la frustration à l'intérieur de chaque triangle joue un rôle important : des degrés de liberté locaux sont libérés sur chaque triangle et la dégénérescence de ce fondamental devient macroscopique.

Ainsi, pour $(J_2 + J_3) < (J_2 + J_3)_c$, la situation n'est pas sans rappeler celle du réseau *kagomé* et, au niveau quantique, on peut légitimement s'attendre à observer des propriétés analogues dans les deux modèles.

1.3 Les hamiltoniens effectifs

a) Nombres quantiques

Bien que plus compliqué, le modèle quantique conserve quelques unes des caractéristiques du modèle classique. En particulier, le hamiltonien quantique conserve le spin total de chaque triangle. En effet, les spins $\vec{S}_{2,i}, \vec{S}_{3,i}, \vec{S}_{4,i}$ n'interviennent dans le modèle qu'à travers leur somme $\vec{T}_i = \vec{S}_{2,i} + \vec{S}_{3,i} + \vec{S}_{4,i}$ et le hamiltonien peut s'écrire,

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ J_2 \vec{S}_{1,i} \cdot \vec{T}_i + J_3 \vec{T}_i \cdot \vec{S}_{1,i+1} + \frac{J_1}{2} (\vec{T}_i^2 - \frac{9}{4}) \right\}. \quad (3)$$

Dans cette expression, \vec{T}_i est un opérateur de spin tel que $\vec{T}_i^2 = T_i(T_i + 1) = 3/4$ ou $15/4$ (soit $T_i = 1/2$ ou $3/2$). Sous cette forme, il est évident que $[\mathcal{H}, \vec{T}_i] = \vec{0}$ pour tout i . Ainsi, T_i et T_i^z sont de bon nombres quantiques et l'étude de \mathcal{H} se réduit à

celle de l'ensemble des hamiltoniens $\mathcal{H}(\{T_i\})$ où l'on a fixé la valeur des spins totaux de chaque triangle T_i .

b) Dégénérescence de chiralité

Il existe deux façons de coupler trois spins $1/2$ en un spin total $1/2$. La description des états propres d'un triangle de spin total $1/2$ requiert donc un second nombre quantique, par exemple la chiralité (cf. paragraphe 2.2 du chapitre I), afin de préciser dans quel sous-espace $T_i = (1/2)_{\text{droite}}$ ou $(1/2)_{\text{gauche}}$ on se trouve.

Mais on peut remarquer que ce nombre quantique n'intervient pas¹ dans le hamiltonien (3), si bien que chaque valeur propre de $\mathcal{H}(\{T_i\})$ apparaît $2^{n_{1/2}}$ fois ($n_{1/2}$ désigne le nombre de triangles de la configuration $\{T_i\}$ portant un spin $1/2$) dans le spectre de \mathcal{H} .

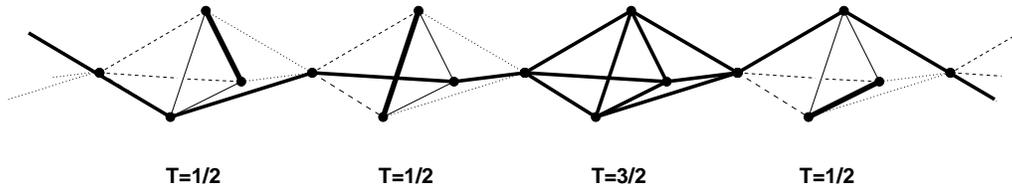


Figure II.2 – *Origine de la dégénérescence $2^{n_{1/2}}$ des états propres de \mathcal{H} . La fonction d'onde est construite en choisissant un site sur chaque triangle de spin $1/2$ et en la complétant par une fonction d'onde de dimère sur les deux sites restants. Chaque triangle de spin $1/2$ est à l'origine d'un facteur 2 dans la dégénérescence car il existe deux façons indépendantes d'effectuer cette construction sur chacun de ces triangles.*

L'origine de cette dégénérescence peut être vue d'une manière plus directe sur les fonctions d'onde du modèle. Considérons une configuration $\{T_i\}$ avec $n_{1/2}$ triangles de spin $1/2$. Sur chacun de ces triangles on peut choisir arbitrairement *un* site et construire une fonction propre du modèle obtenu en supprimant du modèle initial tous les termes $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ faisant intervenir les sites restants de chacun de ces triangles. Si l'on complète cette fonction d'onde en construisant sur les sites éliminés une fonction d'onde de dimère (cf. figure II.2), la fonction obtenue est un état propre du modèle initial : en effet tous les termes du hamiltonien mettant en jeu *une seule* des sites d'un dimère $[i, j]$ peuvent être groupés par deux sous la forme $\vec{S}_k \cdot (\vec{S}_i + \vec{S}_j)$ qui s'annule lorsqu'on l'applique à un lien dimère. Quant aux termes $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, ils admettent clairement la fonction d'onde comme état propre. La dégénérescence de l'état ainsi construit est le nombre de façons *indépendantes* de choisir deux sites par triangle de spin total $1/2$ pour y construire un dimère. Sur chaque triangle le nombre de tels choix est de deux. D'où une dégénérescence totale de $2^{n_{1/2}}$.

c) Méthode d'étude du modèle

Dans les parties suivantes nous nous attachons à étudier les propriétés de basse énergie de \mathcal{H} dans deux situations particulières où le hamiltonien ne dépend plus

1. On peut noter la différence avec le modèle effectif sur le réseau *kagomé*.

que d'un paramètre en imposant $J_2 = J_3$ (triangles couplés) puis $J_2 = J_1$ (tétraèdres couplés). Il s'agira donc de déterminer, selon la valeur des paramètres, lequel des hamiltoniens $\mathcal{H}(\{T_i\})$ décrit la physique de basse énergie de \mathcal{H} .

2 Triangles couplés

Ce cas correspond à des valeurs d'intégrales d'échange telles que $J_2 = J_3 = J'$ et $J_1 = J$. Il s'agit donc d'un modèle de triangles formés par des liens J couplés à des spins $1/2$ par des liens J' et le seul paramètre du modèle est le rapport J'/J .

2.1 La limite de couplage faible

Dans la limite où J'/J tend vers 0 les énergies propres des différents secteurs $\{T_i\}$ du système sont simplement données par

$$E(\{T_i\}) = -\frac{3}{2} \left(N - \sum_i T_i \right),$$

où N est le nombre de cellules élémentaires.

L'état fondamental est alors obtenu en prenant tous les T_i égaux à $1/2$ c'est-à-dire en minimisant la polarisation du sous-réseau des triangles ce qui est une réminiscence du comportement classique. En effet, classiquement $(J_2 + J_3)_c = 2J'_c = 3J$ soit $J'_c = (3/2)J$ et la polarisation des triangles est linéaire en J' pour $J' < J'_c$. Ici la polarisation de chaque triangle vaut $1/2$ ou $3/2$ et on peut aussi s'attendre à ce qu'en dessous d'un rapport J'/J critique le secteur du fondamental soit celui où tous les triangles sont de spin $1/2$.

Afin d'étudier quantitativement ce point nous avons effectué des diagonalisations exactes des différents hamiltoniens $\mathcal{H}(\{T_i\})$ et réalisé les analyses de taille finie.

2.2 Le hamiltonien effectif de basse énergie

a) Étude numérique

Considérons un échantillon de 16 sites (c'est-à-dire 4 tétraèdres). On dénombre 6 hamiltoniens effectifs correspondant aux 6 façons inéquivalentes de placer de 0 à 4 spins $3/2$ sur le sous-réseau des triangles (cf. figure II.3).

On constate donc, pour cet échantillon de 16 sites, l'existence d'une transition analogue à celle discutée dans le cas classique avec une valeur de J'_c légèrement modifiée. Avant la transition les hamiltoniens décrivant le secteur de basse énergie sont ceux comportant le moins de triangles portant un spin $3/2$. Au contraire, au-delà de la transition, le système maximise le nombre de tels triangles.

Pour $J' < J'_c$, les hamiltoniens en compétition sont $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ et $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$. Il s'agit donc d'extraire la différence totale d'énergie à la limite thermodynamique Δ_∞ entre les fondamentaux de ces deux hamiltoniens. Pour ce faire nous avons diagonalisé exactement ces deux hamiltoniens jusqu'à $L = 28$ sites et effectué les analyses de taille finie que nous décrivons ci-dessous.

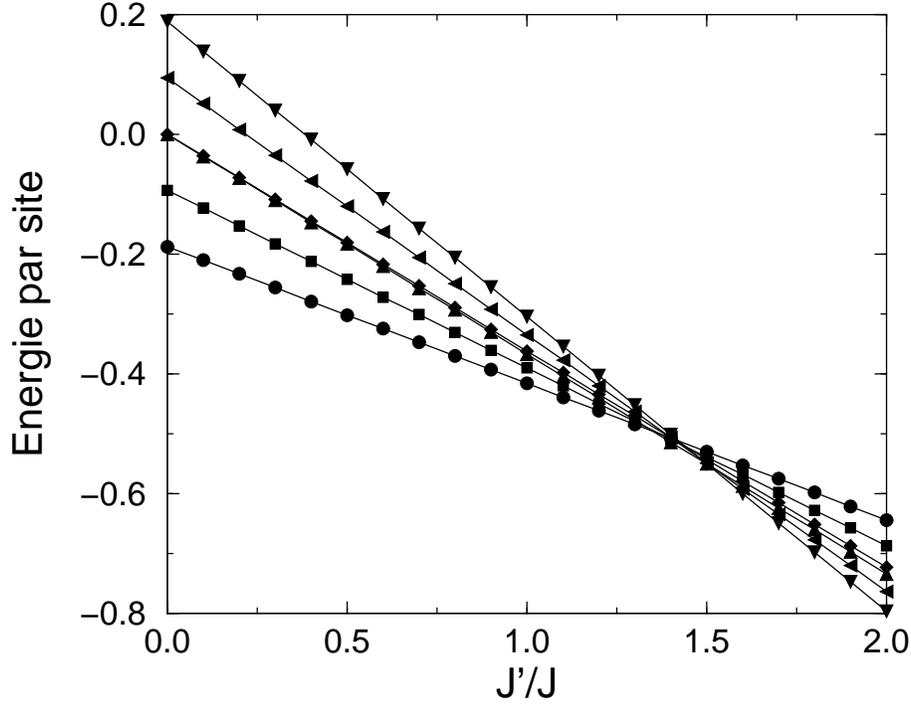


Figure II.3 – État fondamental par site de $\mathcal{H}(\{T_i\})$ pour un échantillon de 16 sites en fonction de J'/J selon le nombre $n_{3/2}$ de triangles $T_i = 3/2$ et leurs positions : (\bullet) $n_{3/2} = 0$, (\blacksquare) $n_{3/2} = 1$, (\blacktriangle) $n_{3/2} = 2$ (triangles voisins), (\blacklozenge) $n_{3/2} = 2$ (triangles non voisins), (\blacktriangleleft) $n_{3/2} = 3$, (\blacktriangledown) $n_{3/2} = 4$.

Il est bien connu que la valeur de l'énergie par site du fondamental de la chaîne de Heisenberg de spin $1/2$ tend vers sa valeur thermodynamique $e_\infty = 1/4 - \ln 2$ comme $e_L = e_\infty - A/L^2 + o(1/L^2)$ où L est la taille de la chaîne.

Le hamiltonien $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ ne diffère de celui de la chaîne de Heisenberg avec des couplages J' que par une constante d'ordre J (énergie de chaque triangle). L'énergie par site du fondamental de ce hamiltonien, en unités de J , varie donc selon,

$$\varepsilon_L^{(0)} = -\frac{3}{16} + \frac{1}{2} \frac{J'}{J} e_\infty - \frac{A}{L^2} + o\left(\frac{1}{L^2}\right), \quad (4)$$

où $L = 4N$. Intéressons-nous à présent à l'énergie par site $\varepsilon_L^{(1)}$ du fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$. S'il existe une différence non nulle à la limite thermodynamique entre les énergies totales des deux hamiltoniens (notée Δ_∞), l'absence de corrections en $1/L$ pour $\varepsilon_L^{(0)}$ permet de prévoir la dépendance en taille de $\varepsilon_L^{(1)}$:

$$\varepsilon_L^{(1)} = \varepsilon_\infty^{(0)} + \frac{\Delta_\infty}{L} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{L^2}\right). \quad (5)$$

Par ailleurs, Δ_∞ est simplement reliée à la la valeur δ_∞ de la différence d'énergie totale à la limite thermodynamique entre le fondamental de la chaîne de Heisenberg pour des spins $1/2$ et le fondamental de la même chaîne où un spin $3/2$ est substitué

à un spin $1/2$:

$$\Delta_\infty = \frac{1}{2} \left(3 - \frac{J'}{J} \delta_\infty \right). \quad (6)$$

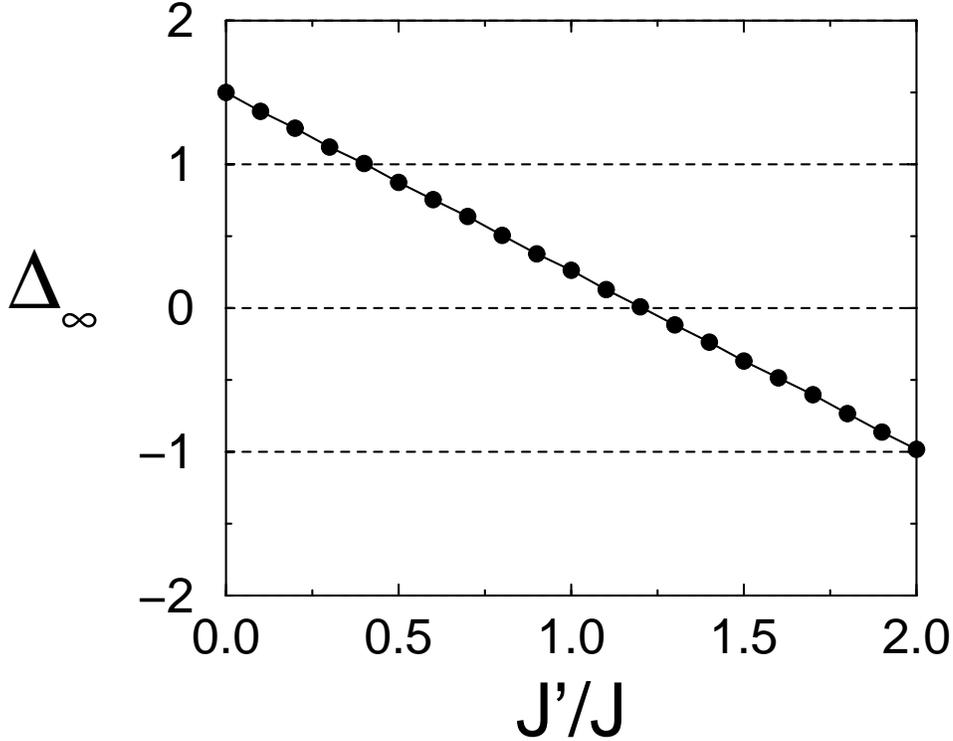


Figure II.4 – Valeur de la différence d'énergie totale Δ_∞ entre les fondamentaux des hamiltoniens $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ et $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$ en fonction du rapport J'/J . La dépendance linéaire de Δ_∞ est bien vérifiée et la valeur critique J'_c peut être évaluée à $\simeq 1,2J$.

L'analyse de taille finie montre que la loi (5) est très bien vérifiée ce qui permet de déterminer Δ_∞ (cf. figure II.4). Comme attendu Δ_∞ varie linéairement avec J'/J et on peut évaluer $\delta_\infty \simeq 5/2$. Enfin cette étude permet de montrer que $\Delta_\infty > 0$ jusqu'à une valeur critique de J' de l'ordre de $J'_c \simeq 1,2J$. Cette valeur est significativement plus basse que la valeur prévue par l'étude classique mais permet de conclure que pour $J' < J'_c$ et en particulier dans le cas isotrope $J' = J$, la physique de basse énergie de \mathcal{H} n'est autre que celle de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ ce qui permet de préciser exactement la forme de son spectre.

b) Propriétés du modèle

Comme nous l'avons déjà mentionné $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ n'est rien d'autre, à une constante près, que le modèle de Heisenberg pour une chaîne de spins $1/2$ avec J' pour couplage. Le fondamental du modèle possède donc une énergie par site de $-(3/16) + (J'/2J)(1/4 - \ln 2)$ en unités de J . Le spectre ne comporte pas de gap :

les excitations de spin 1 forment un continuum dont l'énergie par site en unités de J mesurée par rapport au fondamental est comprise entre $\pi J'/2 \sin(q)$ et $\pi J' \sin(q/2)$ [57]. Ces excitations sont en fait des paires de spinons (excitations de spin 1/2) déconfinés (sans interaction à grande distance) [58].

Le spectre de basse énergie de \mathcal{H} s'obtient donc en dupliquant $2^{n_{1/2}}$ fois celui de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$. Ici $n_{1/2} = L/4$ (où L est le nombre sites). Le système possède ainsi une entropie résiduelle de $(1/4) \ln 2$ par spin à température nulle. La nature de ce fondamental selon la valeur de J'/J est résumée sur la figure II.5.

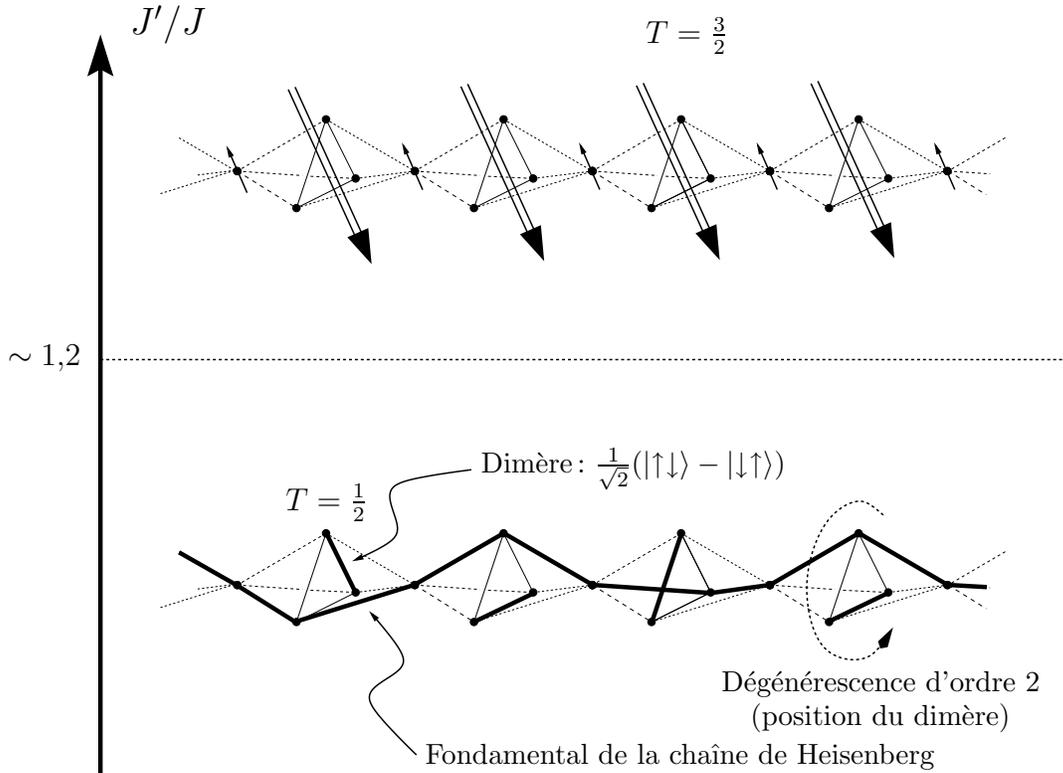


Figure II.5 – Nature de l'état fondamental du modèle de triangles couplés en fonction de J'/J . Pour $J' > J'_c$, avec $J'_c \sim 1,2J$, le fondamental est donné par l'hamiltonien effectif $\mathcal{H}(\{T_i = 3/2\})$. Au contraire, si $J' < J'_c$, et en particulier pour $J' = J$, le spectre est obtenu en dupliquant $2^{L/4}$ fois celui de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ et la fonction d'onde du fondamental est celle du fondamental de la chaîne de Heisenberg pour des spins 1/2 avec couplages J' complétée par des liens dimères. Chaque triangle est responsable d'un facteur 2 dans la dégénérescence de ce fondamental car il existe deux façons indépendantes de placer ce dimère sur chaque triangle.

Bien que non ordonné et d'entropie non nulle à température nulle ce modèle est tout de même assez différent par ses propriétés du modèle sur le réseau *kagomé*. En particulier, l'absence de gap singulet-triplet est une différence majeure. Mais il convient de ne pas pousser l'analogie trop loin : la façon dont les triangles sont couplés est très différente dans ces deux modèles. Quant à la comparaison avec le réseau pyrochlore, il semble plus raisonnable de l'envisager dans le cadre du modèle

de tétraèdres couplés que nous étudions dans la partie suivante étant donné que la cellule élémentaire du réseau pyrochlore est un tétraèdre.

Ce modèle de triangles couplés conserve cependant l'intérêt d'être un modèle frustré avec entropie résiduelle dont la forme du spectre peut être précisée de manière exacte.

3 Tétraèdres couplés : gap et singulets de basse énergie

Nous fixons à présent $J_1 = J_2 = J$ et $J_3 = J'$. Le modèle décrit une chaîne de tétraèdres de liens J couplés entre eux par des liens J' .

3.1 La limite de couplage faible

Dans le cas où $J'/J = 0$, l'état fondamental du système des N tétraèdres découplés s'obtient simplement en plaçant chacun d'eux dans un état de spin total nul. L'état fondamental d'un tétraèdre étant deux fois dégénéré, l'état ainsi construit est 2^N fois dégénéré et a pour énergie $E_0 = -(3/2)JN$.

Même dans ce cas complètement dimérisé, la situation des états excités en termes des hamiltoniens effectifs $\mathcal{H}(\{T_i\})$ est beaucoup plus compliquée. Le secteur triplet d'un tétraèdre est en effet trois fois dégénéré et relève de plusieurs de ces hamiltoniens effectifs. Deux des excitations triplet sont obtenues en couplant un spin $1/2$ (le spin $\vec{S}_{1,i}$) à l'un ou l'autre des deux états doublets $(1/2)_{\text{gauche}}$ ou $(1/2)_{\text{droit}}$ du triangle \vec{T}_i . La troisième excitation est obtenue en formant l'état triplet à l'aide d'un spin $1/2$ et d'un triangle de spin $3/2$. Elle appartient donc au spectre d'un autre hamiltonien effectif.

Contrairement à la situation du modèle de triangles couplés, il n'est donc pas évident *a priori* qu'un seul des hamiltoniens effectifs $\mathcal{H}(\{T_i\})$ soit suffisant pour décrire la physique de basse énergie ici.

On peut cependant s'inspirer de l'analyse classique. La transition classique s'effectue pour $(J_2 + J_3)_c = 3J_1$ soit ici $J'_c = 2J$. On peut donc s'attendre encore une fois à trouver, pour des valeurs de J'/J pas trop grandes, le fondamental de \mathcal{H} et ses excitations de basse énergie dans les spectres des hamiltoniens $\mathcal{H}(\{T_i\})$ comportant un faible nombre de triangles portant un spin total $3/2$.

3.2 Le hamiltonien effectif de basse énergie

a) Le fondamental de \mathcal{H}

Afin de répondre quantitativement à cette question, nous avons une nouvelle fois effectué des diagonalisations exactes sur des échantillons de taille finie des différents hamiltoniens effectifs.

Jusqu'à de grandes valeurs de J'/J (incluant $J' = J$) et pour toutes les tailles étudiées le fondamental de \mathcal{H} se trouve effectivement dans le spectre de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$. Comme nous l'avons déjà remarqué la situation des états excités est plus délicate et il est nécessaire d'étudier les excitations de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ ainsi que la position du fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$.

b) Excitations de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$

Le hamiltonien $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ est maintenant équivalent à la chaîne Heisenberg dimérisée pour des spins 1/2. Le paramètre usuel de dimérisation est relié au rapport J'/J par,

$$\delta = \frac{1 - (J'/J)}{1 + (J'/J)}.$$

Pour $\delta \neq 0$ l'évolution du fondamental par site $\varepsilon_L^{(0)}$ avec la taille du système n'est plus donnée par (4) : le système possède une longueur de corrélation finie et un gap de spin Δ_∞ entre son fondamental singulet et sa première excitation triplet. Ainsi,

$$\varepsilon_L^{(0)} = \varepsilon_\infty^{(0)} - \frac{A}{L^2} e^{-L/\xi} \quad (7)$$

et

$$\varepsilon_L^{(1)} = \varepsilon_\infty^{(0)} + \frac{\Delta_\infty}{L} - \frac{A}{L^2} e^{-L/\xi}, \quad (8)$$

avec ξ divergente et Δ_∞ tendant vers 0 quand δ tend vers 0.

Les diagonalisations exactes de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ effectuées jusqu'à $L = 48$ (le système ne comporte pas de spin 3/2) montrent que l'évolution décrite par (8) est très bien vérifiée, ce qui permet d'extraire Δ_∞ (cf. figure II.6, (o)).

Comme attendu, Δ_∞ s'annule pour $\delta = 0$ même si son comportement en $\delta^{2/3}$ (à des corrections logarithmiques près) est difficile à vérifier.

Toute la question est donc maintenant de savoir, selon la valeur de δ , si la physique du modèle (\mathcal{H}) est celle du gap de spin de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ et de la chaîne de Heisenberg dimérisée ou si le fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$ a une énergie plus faible que ce gap.

c) Fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$

Nous avons étudié le fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$ jusqu'à $L = 28$ en mesurant son énergie totale par rapport au fondamental de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$. La variation avec la taille est donnée par la formule (8). Les résultats de cette analyse sont donnés sur la figure II.6 (●).

d) Conclusion

D'après ce qui précède, jusqu'à une valeur de $J' \simeq 1.15J$ la valeur de l'état fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$ est toujours plus élevée que la valeur du gap singulet-triplet de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$. Ainsi, pour comprendre les propriétés de basse énergie de \mathcal{H} il suffit de connaître la nature du spectre de la chaîne de Heisenberg dimérisée pour des spins 1/2.

Les propriétés de ce modèle ont été étudiées très en détail dans le contexte des composés de type spin-Peierls [59]. Rappelons brièvement les propriétés de ce modèle. Le fondamental singulet est séparé de la première excitation (qui est un triplet) par un gap (cf. ci-dessus) qui s'annule à la limite isotrope. Cette première excitation correspond en fait à l'apparition de deux spinons confinés par le potentiel

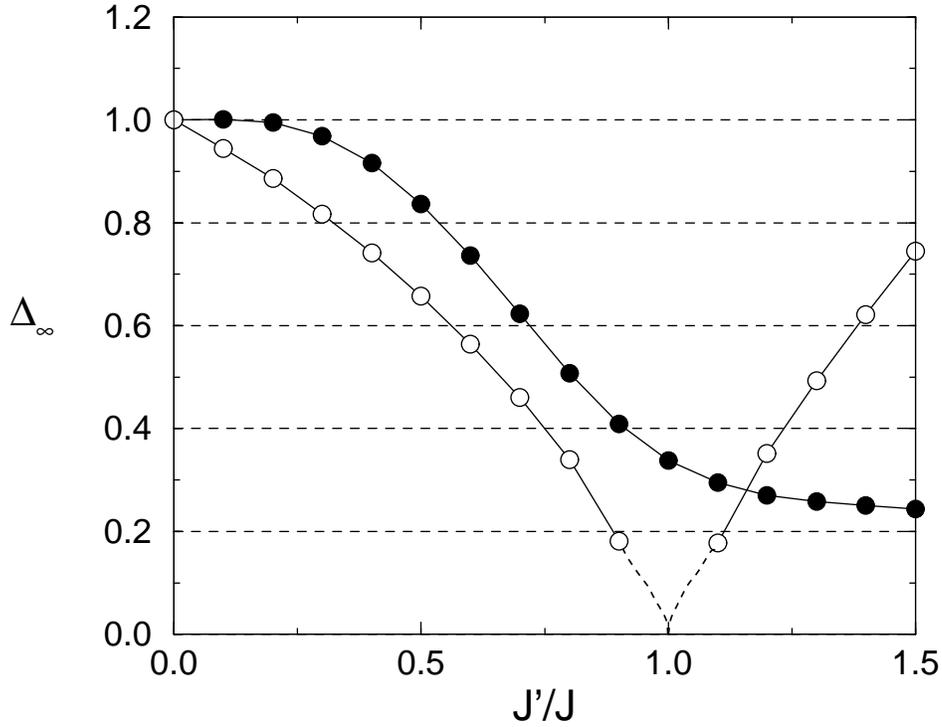


Figure II.6 – Valeurs extrapolées à la limite thermodynamique de la différence d'énergie totale des fondamentaux de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$ et $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ (●) ainsi que de la valeur du gap singulet-triplet de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ (○). Jusqu'à de grandes valeurs de J'/J incluant le point $J' = J$ le hamiltonien effectif du système est $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$ et les propriétés de basse énergie sont celles de la chaîne de Heisenberg dimérisée pour des spins $1/2$.

dû à la dimérisation [60]. Au delà de deux fois l'énergie de ce gap il est plus favorable de créer une seconde paire de spinons que d'allonger la portée de la première. Commence alors un continuum d'excitations à deux paires de spinons.

Cette étude permet de préciser la forme du spectre de basse énergie de \mathcal{H} . Il consiste en $2^{n_{1/2}}$ répliques du spectre de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$. On a donc un fondamental singulet $2^{L/4}$ dégénéré séparé de la première excitation, qui est un triplet, par un gap. Ce système possède donc une entropie résiduelle de $(1/4) \ln 2$ par spin à $T = 0$. La figure II.7 résume, selon la valeur de J'/J , la nature du fondamental et de la première excitation de \mathcal{H} .

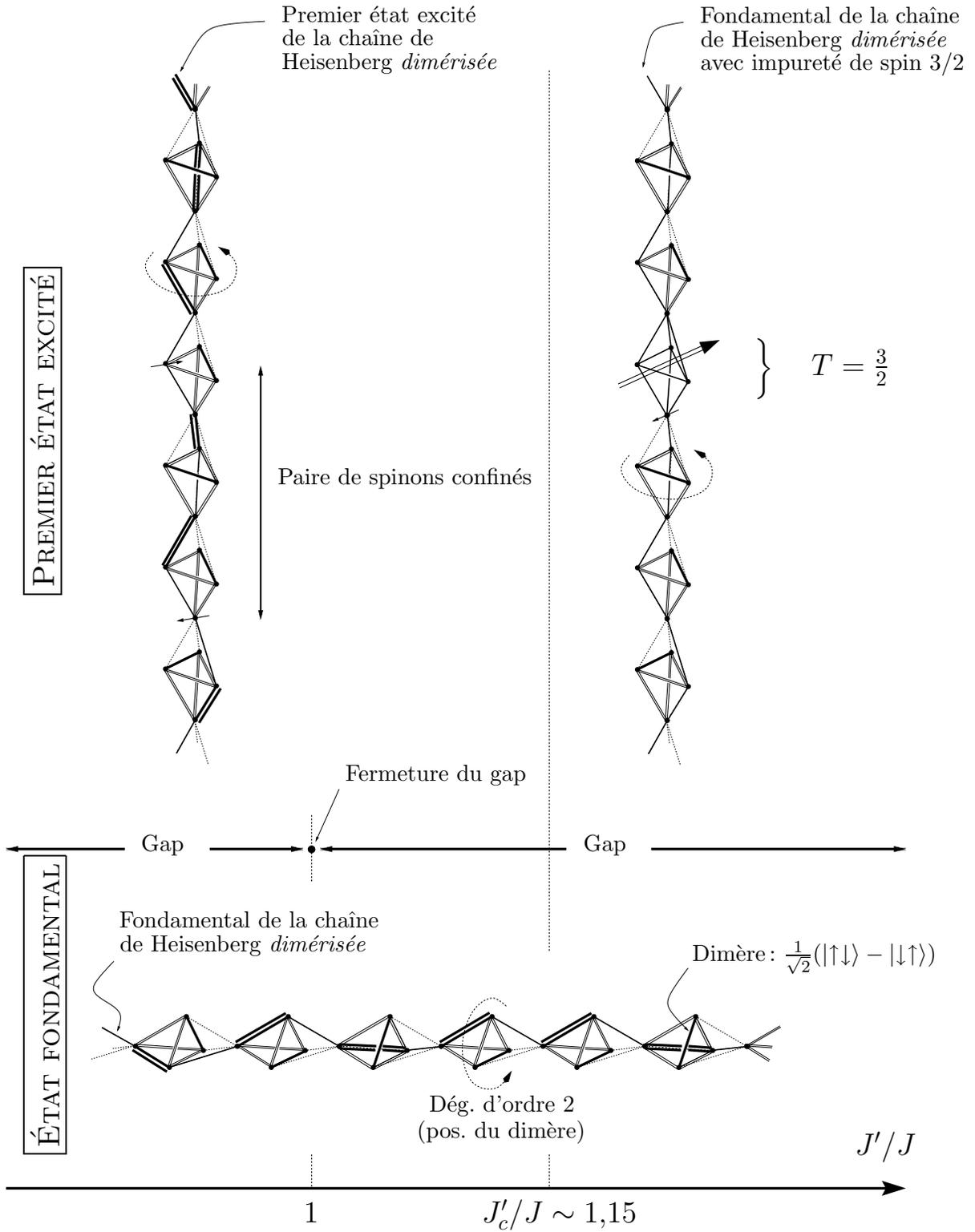
On a donc pu mettre en évidence un modèle frustré, de basse dimension, fortement dégénéré au niveau classique pour lequel on observe au niveau quantique, de manière analogue au cas du réseau *kagomé*, un fondamental sans ordre magnétique (ici le fondamental possède un ordre dimère-dimère de type VBC), un gap de spin et un nombre macroscopique d'états singulets sous le gap. Le premier intérêt de ce modèle est donc de renforcer par un exemple exact l'image que l'on peut se faire de la physique de basse énergie exotique des systèmes très frustrés. Il est de plus remarquable que ces propriétés inhabituelles puissent être observées sur un modèle

aussi simple.

Par ailleurs, on a affaire à un modèle de tétraèdres couplés ce qui n'est pas sans rappeler, bien que l'analogie soit limitée quant à la topologie exacte du réseau, le réseau pyrochlore. En effet, même si les paires de tétraèdres du réseau pyrochlore ne sont jamais couplées par l'intermédiaire de plus d'un spin, ce modèle donne une indication sur le type de physique que l'on peut s'attendre à rencontrer dans ce système. Cette image est d'ailleurs en accord avec les résultats préliminaires sur ce réseau, indiquant une absence de corrélation spin-spin et la possible existence d'un gap.

Enfin, on peut remarquer que la structure du réseau sur lequel est construit ce modèle est relativement simple, et il n'est pas interdit de penser qu'il puisse un jour trouver une réalisation expérimentale vu la variété des composés qu'il est aujourd'hui possible de synthétiser.

Figure II.7 – (cf. page 63). *Nature de l'état fondamental et du premier état excité du modèle de tétraèdres couplés en fonction de J'/J . Sur tous les schémas, les doubles traits fins désignent les liens J du réseau et les traits fins pointillés les liens J' . Les fonctions d'ondes construites sur ce réseau figurent en traits gras : d'une part les liens dimères sur les triangles, et d'autre part les états de la chaîne de Heisenberg dimérisée (alternance de traits simples et doubles). Jusqu'à de grandes valeurs de J'/J (inférieures à ~ 2), le fondamental du modèle n'est autre que le fondamental de la chaîne de Heisenberg dimérisée, habillé de dimères sur les triangles, d'où une dégénérescence macroscopique de $2^{L/4}$ et une entropie résiduelle du modèle à $T = 0$. Pour $J' \neq J$ ce fondamental est séparé de la première excitation (triplet) par un gap. Pour $J' > 1,15J$, ce premier état excité est le fondamental de la chaîne de Heisenberg (dimérisée) avec une impureté de spin $3/2$ sur un triangle (l'état est encore une fois habillé de dimères sur les triangles restants). Pour $J' < 1,15J$, ce premier état excité est cette fois le premier état excité de la chaîne de Heisenberg (dimérisée), habillé de dimères sur les triangles. Il correspond donc à l'apparition d'une paire de spinons, confinés par le potentiel créé par la dimérisation.*



Chapitre III

Composés frustrés : interprétation de résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous abordons les applications de l'étude numérique des modèles de magnétisme à l'interprétation de propriétés de composés réels à travers le cas de deux réalisations aux propriétés originales. Nous examinons tout d'abord le composé CaV_4O_9 , premier système bidimensionnel demi-rempli présentant un gap dans son spectre d'excitations. Nous montrons que l'analyse des symétries du premier état excité obtenu par diagonalisations exactes permet, par comparaison avec la relation de dispersion obtenue par diffraction de neutrons, de borner les paramètres du modèle, par ailleurs difficiles à évaluer par des méthodes de chimie quantique. Enfin, la deuxième partie est consacrée aux composés $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{GeO}_4$, réalisations du modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré. Nous verrons que l'analyse de la susceptibilité calculée par diagonalisations exactes rend possible la mise en évidence de la frustration et l'évaluation de son importance dans ces deux composés.

1 Le gap de spin de CaV_4O_9

1.1 Présentation du composé

a) Structure cristallographique

CaV_4O_9 est l'un des composés de la famille des hypovanadates alcalinoterreux $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ dont la découverte et la caractérisation cristallographique, dans les années 70, est due à BOULOUX et GALY [61, 62, 63].

Tous les composés de cette famille s'organisent en couches successives d'atomes de calcium et de plan formés par des pyramides VO_5 comportant un atome de vanadium en leur centre et cinq atomes d'oxygène en leurs sommets. Deux pyramides voisines partagent toujours un côté, leurs bases sont situées dans un même plan et elles pointent dans deux directions opposées. Seule varie d'un composé à l'autre la façon dont les pyramides s'organisent dans les plans $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$.

Comme nous le verrons dans la sous-partie suivante les entités magnétiques sont

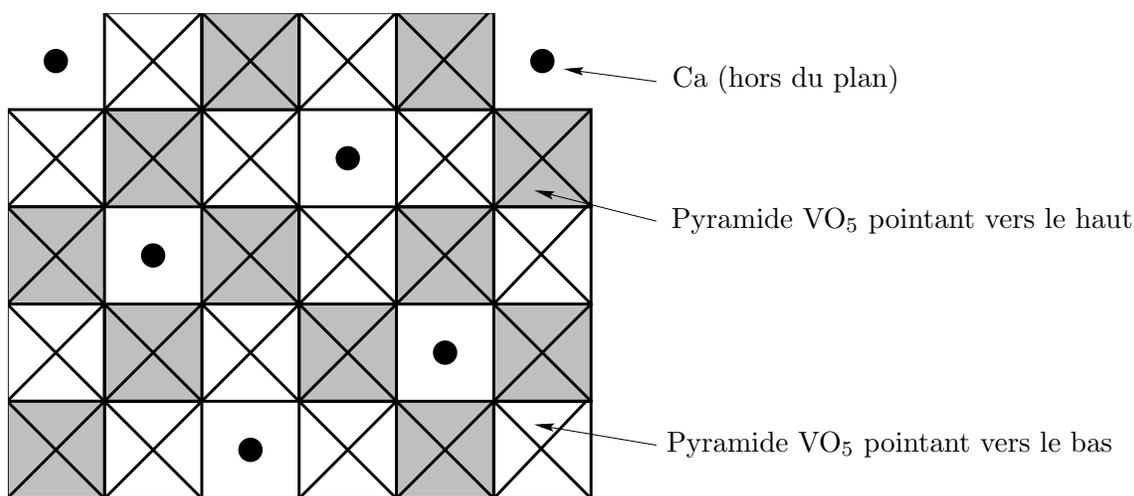


Figure III.1 – Organisation des pyramides VO_5 dans un feuillet $V_n O_{2n+1}$. Les atomes de calcium, situés hors du plan de la page, séparent les différents feuillets.

les atomes de vanadium. Ce qui importe en premier lieu est donc de connaître les positions relatives des centres des pyramides. Dans le cas de CaV_4O_9 (cf. figure III.1) les atomes de vanadium de chaque couche $V_n O_{2n+1}$ forment, une fois projetés dans le plan des bases des pyramides, un réseau carré régulièrement dépeuplé pour un cinquième (cf. figure III.2).

b) Entités magnétiques, intégrales d'échange

Les entités magnétiques dans les composés de la famille $CaV_n O_{2n+1}$ sont les atomes de vanadium au degré d'oxydation +IV. La structure électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ et c'est l'électron célibataire de la couche $3d$ qui fait de chaque atome de vanadium un spin $1/2$ localisé.

Les atomes de calcium n'ont d'autre rôle dans ces composés que d'isoler les feuillets $V_n O_{2n+1}$. Quant à l'oxygène, il joue un rôle clef dans le mécanisme d'interaction entre les spins portés par les atomes de vanadium (cf. figure III.3). L'interaction entre premiers voisins est essentiellement due à un échange direct entre les orbitales $3d$ des atomes de vanadium. L'interaction frustrante entre seconds voisins a pour origine un mécanisme de super-échange via les orbitales des atomes d'oxygène.

Si l'origine des interactions ne fait pas de doute, il en va tout autrement de l'estimation des valeurs des intégrales d'échange correspondantes et il s'est en fait avéré très difficile de prévoir même qualitativement leurs valeurs. C'est une des raisons pour lesquelles une grande partie de l'activité théorique autour de ce composé a été consacrée à l'exploration complète du diagramme de phase de différentes versions du modèle de Heisenberg sur le réseau CaV_4O_9 .

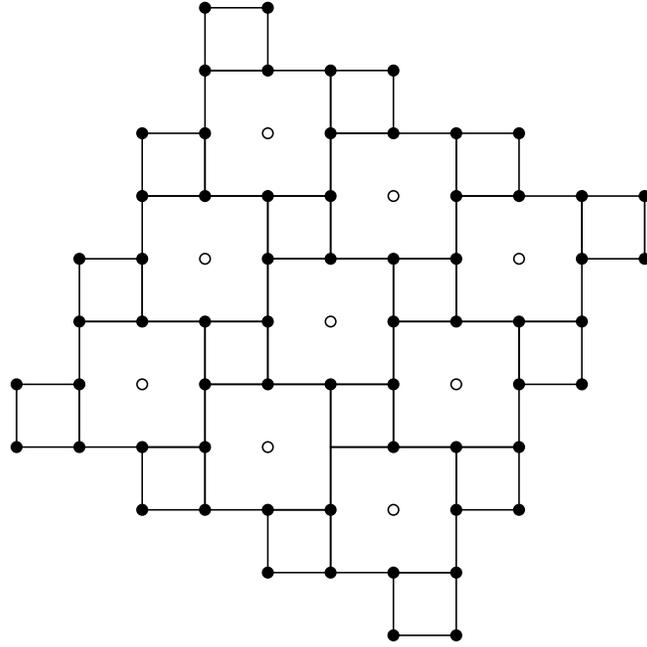


Figure III.2 – Le réseau formé par les atomes de vanadium (\bullet) est un réseau carré dépeuplé d'un cinquième de ses sites (\circ). Seuls les liens entre plus proches voisins sont représentés.

c) Propriétés magnétiques

Vingt ans après sa synthèse et sa caractérisation, CaV_4O_9 a connu un regain d'intérêt avec les expériences menées par TANIGUCHI et ses collaborateurs [64]. Les mesures de susceptibilité réalisées par ce groupe ont permis montrer que le spectre d'excitations de ce composé comporte un gap dont la valeur peut être estimée à $\Delta \approx 107$ K. En effet, une fois retranchée la contribution due aux impuretés (différence entre les courbes notées (a) et (b) sur la figure III.4), la susceptibilité de ce composé présente la forme activée typique des systèmes avec gap de spin :

$$\chi \sim e^{-\frac{\Delta}{kT}}.$$

Par la suite, un autre groupe japonais (KODAMA et coll. [65]) a confirmé l'existence de ce gap et a réussi à préciser la relation de dispersion du premier état triplet en procédant à des expériences de diffusion inélastique de neutrons (cf. figure III.5). Outre la confirmation de l'existence et de la valeur du gap de ce composé, cette étude donne accès à la symétrie de translation de ce premier triplet : le minimum de la courbe de dispersion est situé à $\vec{k} = \vec{0}$.

d) Bilan

Les différentes études résumées précédemment ont donc permis d'établir que CaV_4O_9 est un composé magnétique de structure bidimensionnelle, demi-rempli et

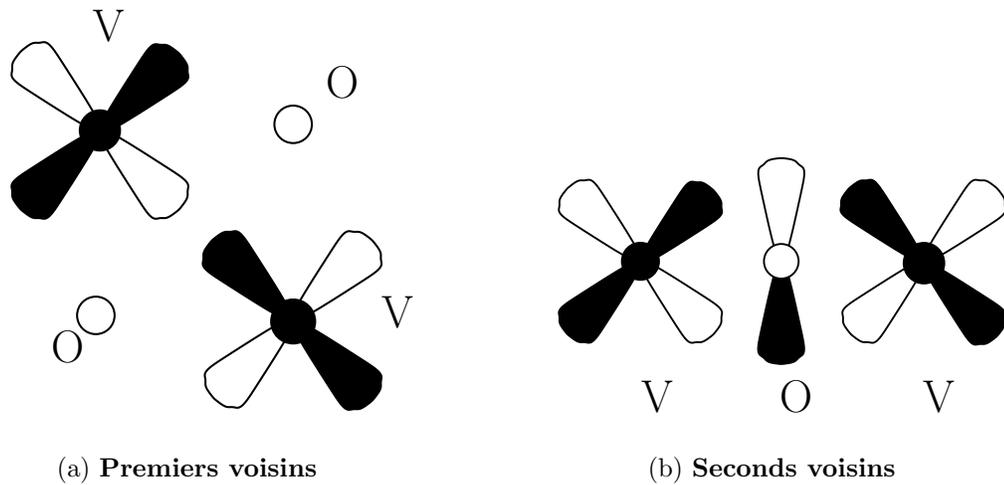


Figure III.3 – Mécanismes d'interaction entre les spins des atomes de vanadium premiers et seconds voisins (la couleur des lobes détermine le signe de la fonction d'onde). L'interaction entre atomes de vanadium premiers voisins est due à un échange direct entre les orbitales 3d. Les atomes seconds voisins interagissent par un mécanisme de super-échange mettant en jeu les orbitales de l'oxygène.

qui possède un gap dans ses excitations de spin. Ces propriétés on donc fait de CaV_4O_9 un composé très original puisqu'aucun autre système analogue présentant le même comportement n'était connu¹. Dès lors, ce composé a suscité une intense activité théorique visant à élucider le mécanisme d'ouverture de ce gap et à préciser le modèle qui permettait d'en rendre compte. Le peu de renseignements disponibles sur la valeur des intégrales d'échange a conduit à étudier plusieurs variantes du modèle de Heisenberg sur le réseau représenté figure III.2. Nous passons en revue les principaux résultats obtenus dans la sous-partie suivante.

1.2 Principaux résultats théoriques

a) L'échec du modèle non frustré

Le modèle minimal que l'on peut légitimement introduire pour tenter de décrire les propriétés du composé est un modèle ne prenant en compte que les interactions entre premiers voisins. Ce modèle est alors non frustré et possède l'avantage de comporter un nombre faible de paramètres.

Bien qu'il n'existe aucune raison *a priori* pour supposer une anisotropie dans les couplages entre premiers voisins, il est souvent commode d'introduire, pour étudier des modèles isotopes, des versions dimérisées de ces modèles et d'approcher le système isotope comme une limite du système anisotrope. C'est pourquoi le premier modèle étudié possède deux paramètres, J et J' (cf. figure III.6). Dans les deux limites $J'/J \rightarrow 0$ ou ∞ le modèle possède un gap puisque dans un cas il correspond à des plaquettes de quatre spins découplées et dans l'autre à des dimères

1. Depuis un autre système a été découvert et étudié. Il s'agit du composé $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [66, 67] dont l'état fondamental est un cristal de dimères.

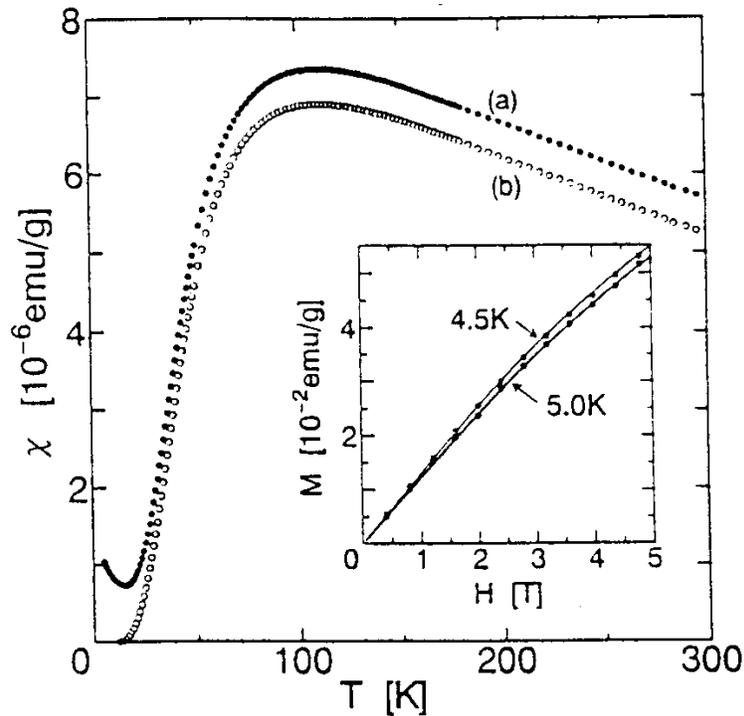


Figure III.4 – Susceptibilité magnétique de CaV_4O_9 en fonction de la température. La courbe (a) est le résultat d'une mesure directe sur l'échantillon. La courbe (b) est obtenue après avoir retranché la contribution due aux impuretés. Le comportement magnétique à très basse température (remontée de la chaleur spécifique) était donc dû à la présence de ces impuretés. Dans l'encart sont superposés les mesures d'aimantation sous champ et les prédictions théoriques pour deux températures. Puisque seules les impuretés sont responsables de cette dépendance en température, l'accord remarquable obtenu montre que le rôle des impuretés a été déterminé de manière très fiable. Cette figure est extraite de [64].

découplés. La question est donc de savoir si ce gap persiste pour les valeurs intermédiaires de l'anisotropie et en particulier autour de la valeur $J' = J$. Différentes techniques ont finalement permis de conclure qu'un tel modèle ne comportait pas de gap pour des valeurs de couplages J' et J comparables.

Le diagramme de phase de ce modèle à tout d'abord été obtenu par ALBRECHT et MILA en utilisant la technique des bosons de Schwinger [68, 69]. Cette étude fait apparaître que la phase « plaquettes » ne subsiste pas au delà de $J'/J \sim 0,55$ et que la phase « dimères » ne commence que pour $J'/J \sim 2,5$. Ce résultat a été confirmé par diagonalisations exactes [69] en montrant que, dans cet intervalle de couplages, l'aimantation alternée du fondamental s'extrapole à une valeur non nulle ce qui correspond à l'apparition d'un ordre magnétique à longue distance de type Néel. Par ailleurs les extrapolations de la valeur du gap, bien que difficiles à réaliser et à interpréter, ne contredisent pas l'idée qu'il se ferme dans cette plage de couplages. Enfin, par une approche de type Monte-Carlo quantique, TROYER et

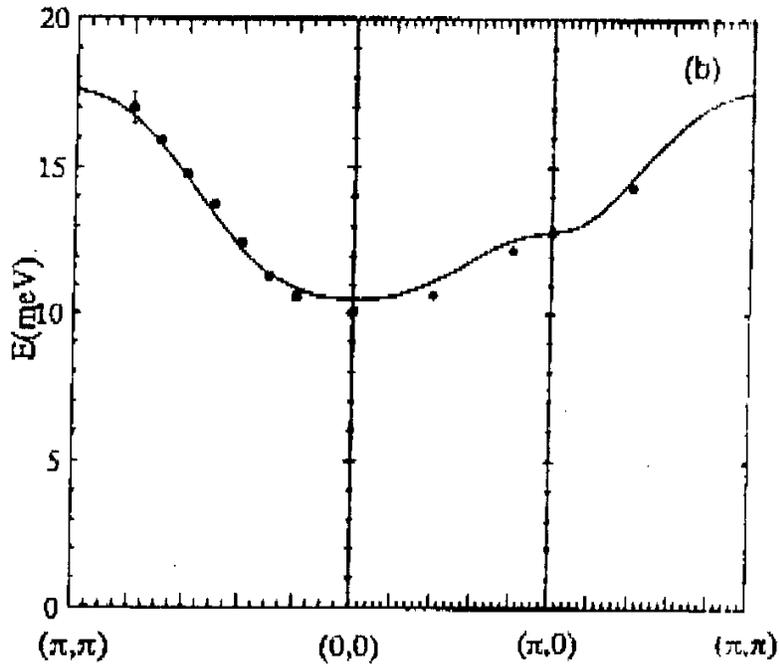


Figure III.5 – Relation de dispersion du premier état triplet mesurée par KODAMA et coll. par diffraction inélastique de neutrons. La courbe est une interpolation des résultats à l'aide d'une théorie de perturbation à 4 paramètres introduite par les auteurs. Cette figure est extraite de [65].

coll. ont montré [70] que l'aimantation alternée est non nulle pour $0,9 < J'/J < 1,54$ et que le gap, extrait à partir du comportement de la susceptibilité, se ferme pour $0,95 < J'/J < 1,82$.

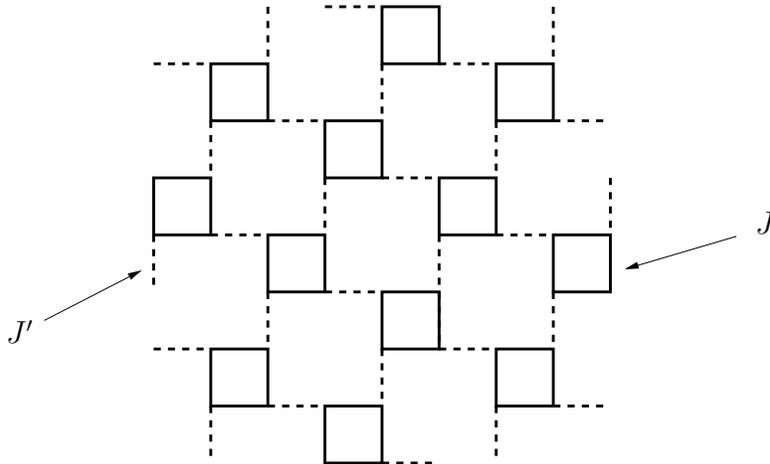


Figure III.6 – Modèle dimérisé et non-frustré sur le réseau de CaV_4O_9 .

Tous ces résultats confirment donc qu'à moins de considérer des couplages d'une

anisotropie peu réaliste un modèle non frustré ne permet pas de rendre compte du gap. Seule la frustration engendrée par un couplage antiferromagnétique entre seconds voisins peut permettre de l'expliquer.

1.3 Le modèle $J_1 - J_2$ et ses limites

Le fait de considérer l'interaction frustrante J_2 (cf. figure III.7) introduit une nouvelle donne dans la compétition entre phases ordonnées et phases en plaquettes. En effet, pour $J_2/J_1 = 0$ on retrouve la phase de Néel du modèle non-frustré précédent. Dans la limite $J_1/J_2 = 0$ les deux sous-réseaux formés par les liens J_2 se découplent. Or, comme pour le réseau carré, les réseaux des liens J_1 et J_2 sont identiques. On aboutit donc à deux sous-réseaux J_2 ordonnés dont l'orientation relative, *a priori* fixée par le couplage résiduel J_1 , se trouve en fait être indifférente d'un point de vue classique. La phase correspondante est qualifiée de « colinéaire ». D'un point de vue quantique, on a toutes les raisons de suspecter qu'à l'instar du réseau carré [71] les deux configurations où les aimantations alternées des deux sous-réseaux sont respectivement parallèles et antiparallèles jouent un rôle privilégié (nous reviendrons sur ce point lors de la présentation du réseau carré, dans la partie suivante). Dans cette image le système est verrouillé à température nulle dans l'une ou l'autre de ces configurations et on peut donc s'attendre à une absence de gap, les excitations étant alors essentiellement celles du modèle non frustré.

Entre ces deux phases sans gap, il n'est pas exclu que la frustration stabilise des phases désordonnées en plaquettes ou en dimères sur l'un des deux types de liens.

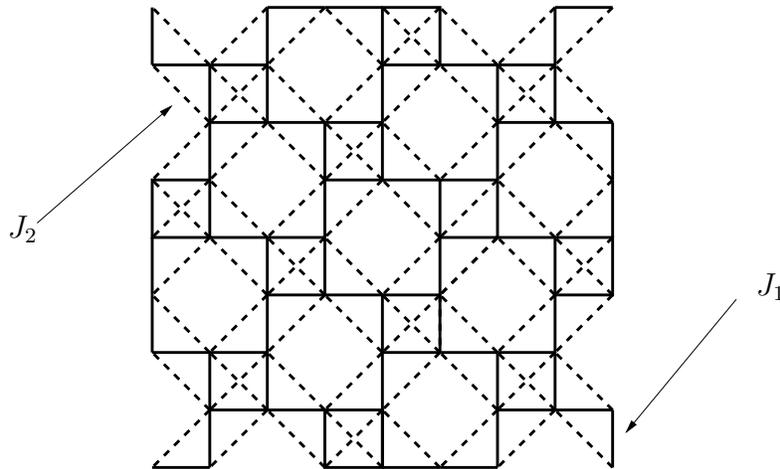


Figure III.7 – Le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau CaV_4O_9 .

Afin d'élucider cette question, ALBRECHT et coll. [69] a confronté les approches de bosons de Schwinger et de diagonalisations exactes pour aboutir à l'image résumée sur la figure III.8. Le modèle frustré permet donc bien d'expliquer la présence d'un gap si $J_2/J_1 \sim 0,5$. Ce gap est maximal pour $J_2/J_1 \sim 0,6$, il vaut alors $\Delta \sim 0,6J_1$. Le calcul par diagonalisations exactes des fonctions de corrélations sur les différents

types de liens montre par ailleurs que, dans la région avec gap, le fondamental du système est très proche d'un produit de singulets découplés sur les plaquettes J_1 . Ainsi, si on adopte, par analogie avec les autres composés similaires des valeurs de J_1 de l'ordre de 500 K, il est possible de rendre compte, à l'aide du modèle frustré d'un gap d'environ 100 K.

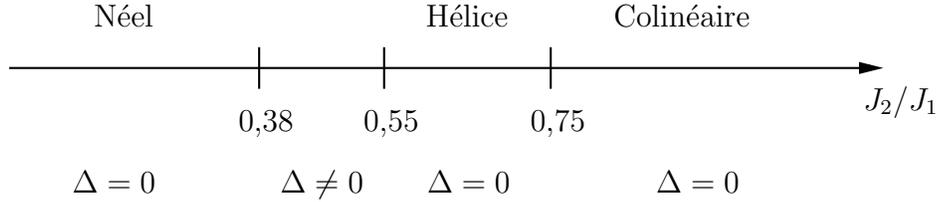


Figure III.8 – Diagramme de phase du modèle $J_1 - J_2$ obtenu par ALBRECHT et coll. Ce schéma est tiré de la référence [69].

Si cette réponse est qualitativement satisfaisante, certaines contradictions subsistent avec les résultats des travaux KODAMA et coll. [65]. En l'absence de toute indication sur les valeurs couplages ces derniers avaient considéré, pour tenter d'expliquer la courbe de dispersion reproduite sur la figure III.5, le cas très général où quatre types de constantes de couplage sont distinguées (cf. figure III.9).

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle_p} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J'_1 \sum_{\langle i,j \rangle_d} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle_p} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J'_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle_d} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

Le problème étant trop compliqué pour être traité exactement dans une telle généralité, les auteurs ont confronté leurs données expérimentales avec quatre formules obtenues par une théorie de perturbation au second ordre en supposant que trois intégrales d'échange sont petites devant la quatrième. La courbe de la figure III.5, en excellent accord avec les points expérimentaux, correspond à la série de valeurs,

- $J_1 = J'_1 \approx 67$ K,
- $J_2 \approx 171$ K,
- $J'_2 \approx 15$ K.

Étant donné le grand nombre de paramètres libres, une telle méthode ne permet cependant pas une détermination unique. En particulier, un accord aussi satisfaisant a pu être obtenu avec un autre jeu de paramètres en supposant J_1 et J'_1 grands devant les autres intégrales d'échange. Ce qui rend pourtant ces premières valeurs remarquables est qu'elles permettent aussi de rendre compte, dans le cadre d'une théorie de perturbations, de la dépendance de l'intensité de neutrons diffractés en fonction du vecteur d'onde.

Cette étude fournit donc une image assez différente de celle obtenue avec le modèle $J_1 - J_2$. La frustration est bien à l'origine de l'ouverture du gap mais les valeurs des intégrales d'échanges semblent telles que l'état fondamental est un produit de singulets construits sur les grandes plaquettes formées par les liens J_2 (cf. figure III.9). Par ailleurs, la disparité des valeurs de J_2 et J'_2 a de quoi surprendre puisque le mécanisme de super-échange et les environnements des atomes de vanadium sont peu différents dans les deux cas.

Pour tenter de préciser la question il était donc nécessaire d'étudier ce modèle $J_1 - J_2$ étendu en dehors de toute approximation sur les valeurs des intégrales d'échange. Nous avons donc employé la technique de diagonalisations exactes pour calculer, en fonctions des paramètres du modèles, le bas du spectre et les fonctions de corrélations sur les différents types de liens. L'essentiel de ces résultats, exposés dans la sous-partie suivante, a été publié dans l'article [72].

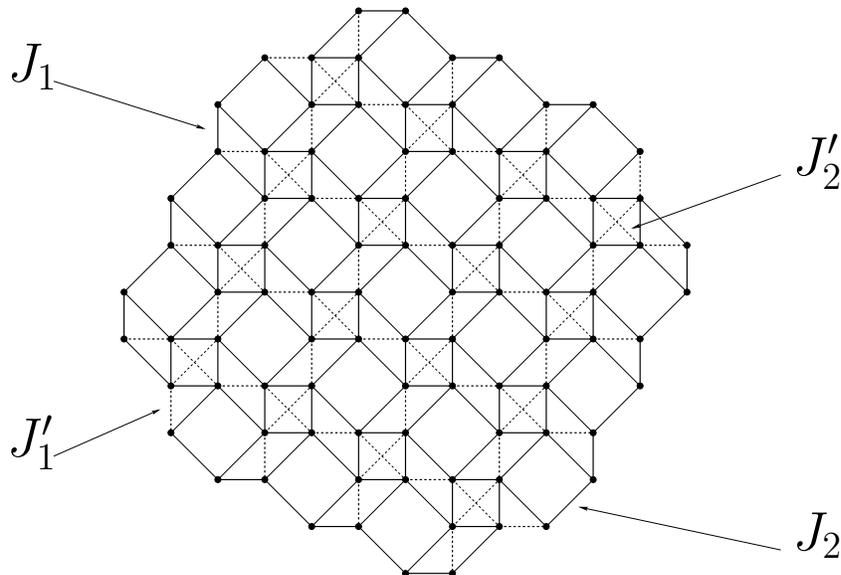


Figure III.9 – Modèle $J_1 - J_2$ étendu sur le réseau CaV_4O_9 . Les intégrales d'échange sont notées J_1 (premiers voisins, liens formant des petites plaquettes), J'_1 (premiers voisins, liens entre petites plaquettes), J_2 (seconds voisins, liens formant les grandes plaquettes) et J'_2 (seconds voisins, liens entre les grandes plaquettes).

1.4 « Diagramme de phase » du modèle $J_1 - J_2$ étendu

a) Considérations numériques

L'objet de cette étude est dans un premier temps d'établir, en fonction des intégrales d'échange du modèle, les propriétés de transformation de la fonction d'onde du premier triplet sous l'action des éléments du groupe des symétries spatiales du réseau CaV_4O_9 , afin de pouvoir les confronter avec les résultats des expériences de KODAMA et coll. (cf. figure III.5). Pour ce faire, on réalise des diagonalisations exactes du modèle sur des échantillons de taille finie avec des conditions aux bords

périodiques. Le modèle étant frustré des contraintes sont imposées à la forme des échantillons étudiés afin de ne pas introduire de frustration par les conditions aux limites, ce qui biaiserait les résultats. Par ailleurs, les échantillons doivent posséder suffisamment de symétries de translation pour que l'analyse dans l'espace des \vec{k} soit possible. Enfin, on est soumis à l'habituelle contrainte sur la taille de l'espace de Hilbert. Compte tenu de ces limitations, deux échantillons sont envisageables : l'un possède 16 sites et l'autre 32. L'échantillon de 32 sites se situe à proximité des limites actuelles de calcul. Bien que possible pour quelques valeurs des paramètres, l'étude complète du modèle $J_1 - J'_1 - J_2 - J'_2$ sur un échantillon de cette taille est en pratique trop lourde pour être menée. L'échantillon de 16 sites reste quant à lui de taille suffisamment grande pour que l'étude du modèle ait un sens, et assez petit (l'espace de Hilbert dans le secteur $S_z = 0$ comprend 12870 états) pour autoriser une étude systématique. Nous nous sommes donc limités à l'étude du modèle sur cet échantillon.

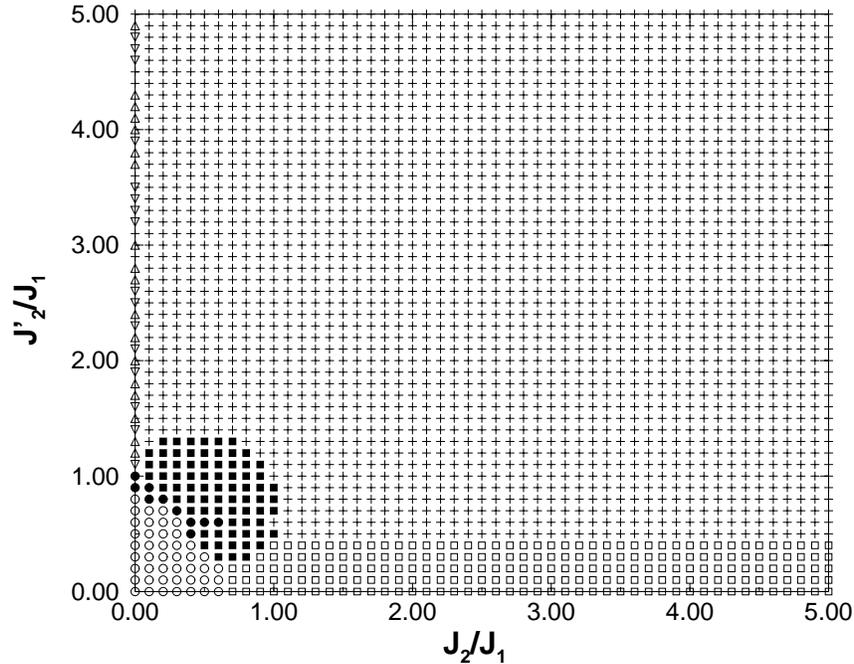


Figure III.10 – Symétrie de translation du premier état triplet pour $J'_1 = J_1$ et fonction des rapports J_2/J_1 et J'_2/J_1 . Les différentes représentations irréductibles du groupe des symétries d'espace de l'échantillon sont notées (convention usuelles) à l'aide du vecteur d'onde $\vec{k} = (k_x, k_y)$ et d'une lettre se référant à la représentation du groupe ponctuel laissant \vec{k} invariant. $(0,0) A (S = 0) : (\bullet)$, $(0,0) B (S = 0) : (\blacksquare)$, $(0,0) B (S = 1) : (\square)$, $(0,0) x - iy (S = 1) : (\nabla)$, $(0,\pi) A (S = 1) : (+)$, $(\pi,\pi) A (S = 1) : (\circ)$, $(\pi,\pi) x + iy (S = 1) : (\Delta)$. (NB: l'état fondamental du modèle est toujours dans le secteur (\bullet) pour toutes les valeurs de ces paramètres).

b) Symétrie du premier triplet

Le modèle possède trois paramètres libres. Nous commençons par fixer le rapport $J'_1/J_1 = 1$ et faisons varier les rapports J_2/J_1 et J'_2/J_1 . Les résultats sont résumés sur la figure III.10.

De façon assez surprenante, il s'avère que seules des valeurs petites du rapport J'_2/J_1 sont compatibles avec un premier triplet de vecteur d'onde $\vec{k} = \vec{0}$. Par contraste, aucune limitation analogue ne semble peser sur le rapport J_2/J_1 ce qui tend à confirmer le rôle dissymétrique des paramètres J'_2 et J_2 . Il apparaît par ailleurs que cette situation ne dépend pas de la valeur de $J'_1 = J_1$.

Il importe à présent d'étudier la robustesse de ce résultat avec le rapport J'_1/J_1 . Pour ce faire nous avons fixé le rapport J_2/J_1 à la valeur physiquement raisonnable de 2 compte tenu des résultats précédents et des valeurs avancées par KODAMA et coll. Les résultats sont rassemblés sur la figure III.11.

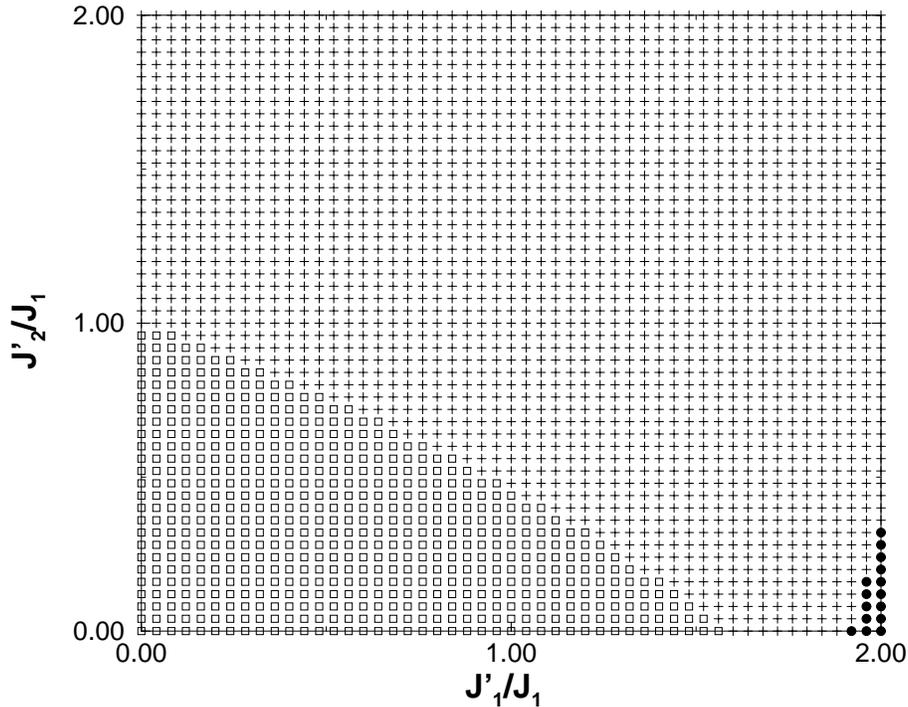


Figure III.11 – Légende identique à celle de la figure III.10 pour $J_2/J_1 = 2$.

Les limitations sur le rapport J'_2/J_1 sont donc qualitativement les mêmes : seuls des rapports J'_2/J_1 inférieurs, voire très inférieurs, à 1 permettent de rendre compte d'un premier triplet à $\vec{k} = \vec{0}$. Les résultats obtenus par KODAMA et coll. ne sont donc pas des artefacts de la théorie de perturbation qui les avait amenés à supposer $J'_2/J_1 \ll 1$ *a priori*. Au contraire, les résultats numériques que nous obtenons tendent à justifier cette approche perturbative et à valider les valeurs qu'ils ont proposées.

c) Fonctions de corrélations

Reste à vérifier dans quelle gamme de paramètres du modèle l'image d'un fondamental produit de grandes plaquettes J_2 décorréelées est correcte. Afin de répondre à cette question nous avons calculé les fonctions de corrélation $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ dans l'état fondamental sur les différents types de liens en fonction des rapports J_2/J_1 et J'_2/J_1 en nous restreignant aux valeurs des paramètres suggérées par les études précédentes : $J_1 = J'_1$, $J'_2/J_1 < 1$.

Nous avons distingué pour la valeur de $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ trois cas de figure :

- $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle < -0,4$: corrélations antiferromagnétiques dominantes (figure III.12),
- $|\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle| < 0,1$: spins décorrélés (figure III.13),
- $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle > 0,1$: lien frustré (figure III.14).

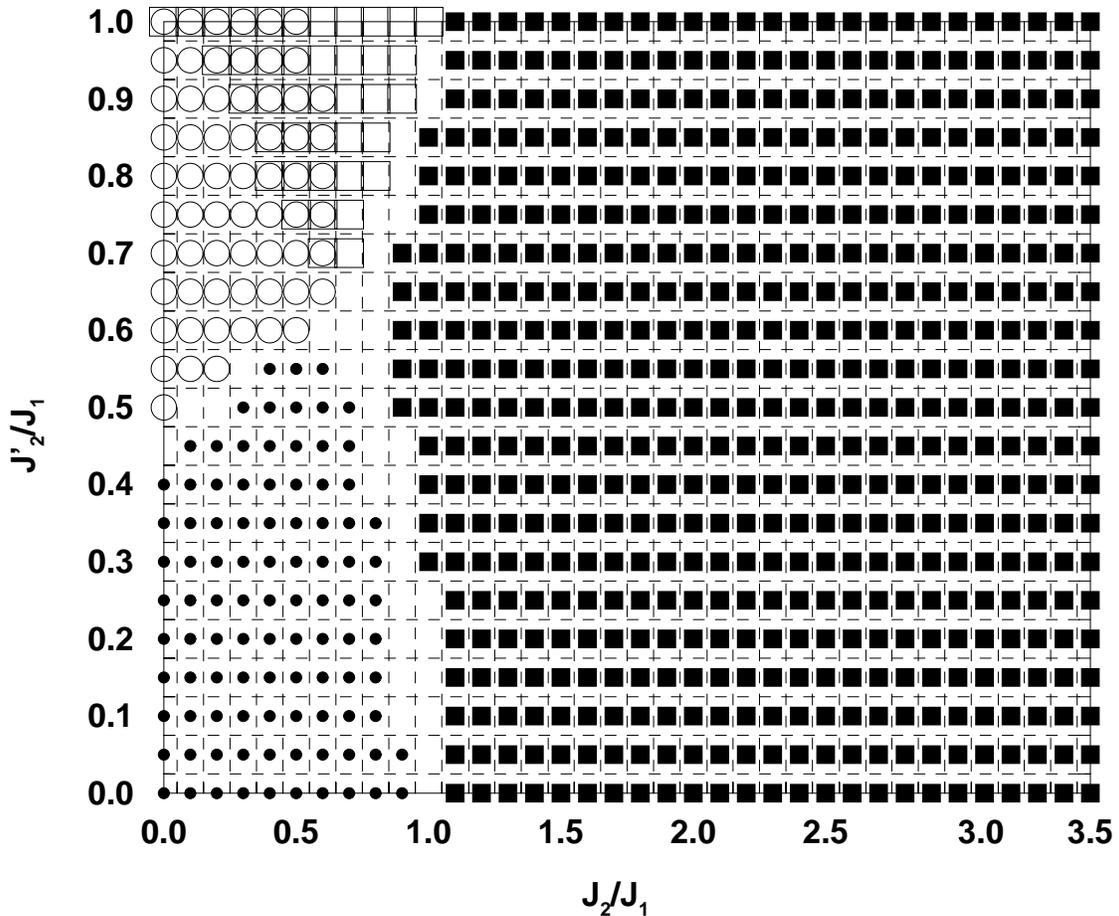


Figure III.12 – Carte dans le plan $(J_2/J_1, J'_2/J_1)$ (pour $J_1 = J'_1$) des liens où les corrélations antiferromagnétiques dominent dans le fondamental. À chaque symbole est associé un type lien : J_1 (\bullet), J'_1 (\circ), J_2 (\blacksquare) and J'_2 (\square).

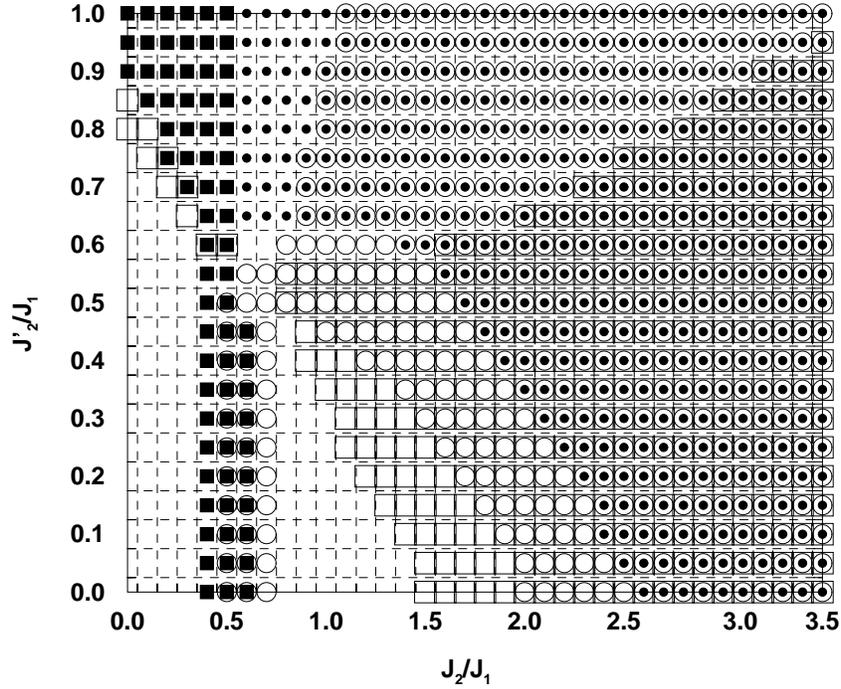


Figure III.13 – Carte des liens reliant des sites quasiment décorrelés dans le fondamental. Légende identique à celle de la figure III.12.

La figure III.12 fait clairement apparaître trois régions où les corrélations du fondamental du système sont de natures différentes : une première phase (J_2 et J_2' petits) où le système s'organise en petites plaquettes J_1 , une deuxième (J_2 petit, J_2' grand) où les corrélations antiferromagnétiques dominent sur des chaînes $J_1' - J_2'$ (cf. figure III.9) et enfin une phase de grandes plaquettes pour les grands rapports J_2/J_1 .

On peut donc vérifier que les valeurs des paramètres garantissant un premier triplet à $\vec{k} = \vec{0}$ sont compatibles avec fondamental de grandes plaquettes J_2 . Dans cette gamme de paramètres ces plaquettes sont quasiment décorrelées, comme le montre le calcul des fonctions de corrélations sur les autres types de liens.

d) Bilan

Cette étude du modèle $J_1 - J_2$ étendu sur le réseau CaV_4O_9 a donc permis de préciser certaines des questions qui ont surgit lors de la confrontation du modèle $J_1 - J_2$ avec les mesures expérimentales de diffraction de neutrons. Il semble en effet que la phase de grandes plaquettes décorrelées compatible avec les expériences soit inaccessible au modèle $J_1 - J_2$ (cf. figure III.12 avec $J_2 = J_2'$). Il nous a été possible de vérifier que l'hypothèse selon laquelle le couplage J_2' est faible devant les autres paramètres est nécessaire (bien que non intuitive du point de vue de la chimie quantique) pour expliquer un minimum de la dispersion du premier triplet à $\vec{k} = \vec{0}$. Ceci vient confirmer et justifier l'approche perturbative adoptée par KODAMA et coll.

Si ces différentes méthodes aboutissent à un consensus quant aux valeurs des

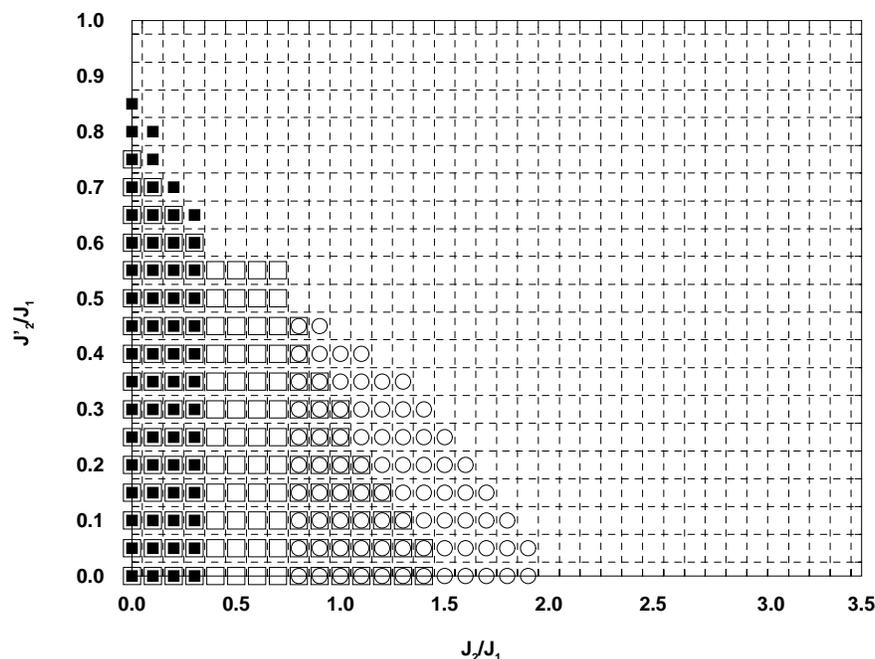


Figure III.14 – Carte des liens frustrés dans le fondamental. Légende identique à celle de la figure III.12.

paramètres du modèle, les problèmes liés à l'origine de différences aussi importantes entre des couplages *a priori* semblables subsistent néanmoins et seuls des calculs approfondis relevant de la chimie quantique permettraient de les résoudre.

2 Une réalisation du modèle $J_1 - J_2$: $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$

Cette partie est consacrée aux deux composés $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$. Leur étude par résonance magnétique nucléaire d'une part et la confrontation de mesures de susceptibilité magnétique avec une étude numérique par diagonalisations exactes et Monte-Carlo du modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré d'autre part [73] ont conforté l'idée selon laquelle ils constituent les deux premières réalisations expérimentales de ce modèle. Nous commençons par un bref rappel des principales propriétés théoriques de ce modèle établies depuis la fin des années 80. Nous présentons ensuite les données cristallographiques de ces deux composés, puis exposons les propriétés magnétiques déterminées par MELZI, CARRETA et LASCIALFARI. Nous passons enfin à l'analyse de la forme de la susceptibilité et montrons comment elle permet d'obtenir des informations sur la valeur du rapport J_2/J_1 .

2.1 Le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré

Le réseau carré est le réseau bidimensionnel le plus étudié. La plupart des modèles introduits en physique théorique sont d'abord étudiés sur ce réseau et il constitue le choix « par défaut » en l'absence de motivation expérimentale explicite ou, bien sûr,

lorsqu'on attend pas d'effet particulier associé à la topologie du réseau. C'est donc naturellement, lorsqu'il s'est agi d'étudier les effets de la frustration sur le modèle de Heisenberg, que le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré a été proposé. Ainsi, depuis une quinzaine d'années de nombreux travaux théoriques sur ce modèle ont permis de se faire une idée assez précise de l'évolution de son comportement avec J_2/J_1 . Comme on pourra le remarquer, le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau CaV_4O_9 présenté dans la partie précédente possède de nombreuses analogies avec le modèle sur le réseau carré.

Pour des rapports J_2/J_1 petits on peut s'attendre à ce que persiste, jusqu'à un couplage critique, l'ordre de Néel de l'état fondamental du modèle de Heisenberg non frustré [3, 4].

La limite inverse réserve plus de subtilités, comme l'on montré CHANDRA, COLEMAN et LARKIN [71]. Le réseau formé des liens J_2 étant aussi un réseau carré, on retrouve dans la limite $J_2/J_1 \gg 1$ deux sous-réseaux carrés ordonnés (aimantation alternée non nulle) quasiment découplés. L'orientation relative des aimantations alternées sur les deux sous-réseaux, dont les directions sont portées par les vecteurs unitaire \vec{n}_1 et \vec{n}_2 , importe peu d'un point de vue classique. Mais cette multiplicité de configurations classiques ne subsiste pas lorsqu'on prend en considération les fluctuations quantiques [71]: par un mécanisme d'ordre par le désordre [21], les deux configurations qui maximisent $(\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2)^2$ sont sélectionnées. Ce sont en fait les deux configurations qui minimisent les fluctuations quantiques entre les deux sous-réseaux. Le système macroscopique possède donc deux états $\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 = \pm 1$ et, comme pour le modèle d'Ising avec la transition ferro/paramagnétique, une transition du second ordre intervient à une température critique de l'ordre de l'énergie de la barrière entre les deux configurations macroscopiques. Ainsi, pour les grandes valeurs de J_2/J_1 , la théorie prévoit une transition de type Ising lorsqu'on abaisse la température. En particulier, l'ordre à température nulle au-delà d'un couplage critique J_2/J_1 est de type « colinéaire », les deux sous-réseaux adoptant l'une des deux configurations $\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 = \pm 1$.

Restent les questions de la valeur des couplages critiques et de la nature du fondamental de ce modèle pour les couplages intermédiaires. Ces problèmes ont aussi fait l'objet d'études détaillées [74, 75, 76, 77, 78]. Les techniques d'ondes de spin [74], de diagonalisations exactes [76] et de Monte-Carlo (dans une version tendant à s'affranchir du problème du signe moins) [77] s'accordent à délimiter comme $0,4 \lesssim J_2/J_1 \lesssim 0,6$ la zone intermédiaire de couplages où l'ordre de Néel disparaît. Les limites de la gamme de couplages où le système devient non magnétique (ouverture d'un gap entre le fondamental singulet et le premier état triplet) ont été évaluées par diagonalisations exactes [76] et sont légèrement différentes. Enfin, une étude récente de CAPRIOTTI et SORELLA [78], basée sur des diagonalisations exactes et des simulations Monte-Carlo, a cherché à préciser la nature de la phase intermédiaire. Elle semble indiquer l'existence d'une dimérisation spontanée, et tend à mettre en évidence l'importance du rôle de plaquettes RVB carrées, combinaisons linéaires symétriques de liens singulets sur les barreaux verticaux et horizontaux. Cependant, ces conclusions demanderons à être vérifiées car elles n'ont pas été confirmées par les calculs récents de DMRG et Monte-Carlo réalisé par CROO DE JONGH et coll. [79]

qui suggèrent plutôt un état non dimérisé dans une direction et faiblement dimérisé dans l'autre qui briserait donc spontanément la symétrie d'ordre quatre du réseau carré

Ces différents résultats sont résumés sur la figure III.15. Il est remarquable de noter qu'en l'absence de réalisations expérimentales de ce modèle, aucune des conclusions de ces études, y compris les plus prédictives comme celles de CHANDRA, COLEMAN et LARKIN, n'avait pu être confrontée à l'expérience jusqu'à présent.

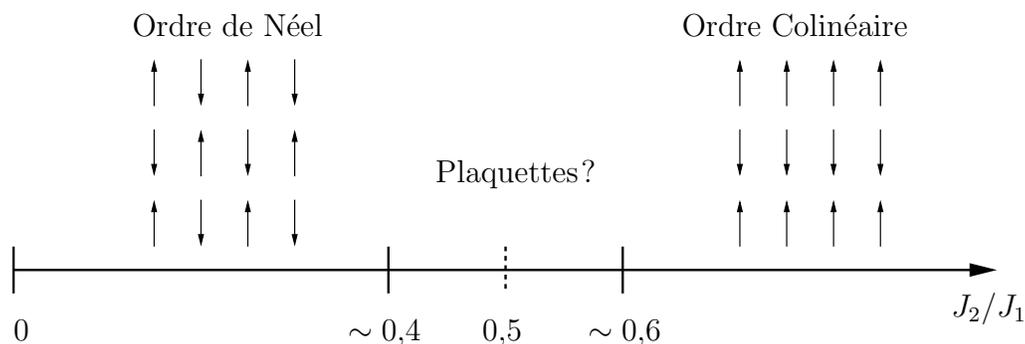


Figure III.15 – Diagramme de phase du modèle J_1-J_2 sur le réseau carré. Les phases « Néel » et « Colinéaire » sont séparées par une zone de couplages intermédiaires, incluant le point de frustration maximale $J_2 = J_1/2$, dans laquelle l'ordre de Néel disparaît et un gap s'ouvre sous l'effet de la frustration.

2.2 Présentation des composés

a) Structure cristallographique et possibilités d'échange

$\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{GeO}_4$ sont deux composés isostructuraux synthétisés et caractérisés en 1997 par MILLET et SATTO [80]. Comme dans le cas de la famille $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ présentée dans la partie précédente, ces deux composés s'organisent en superpositions de couches alternées. Le premier type de feuillet est constitué d'atomes de lithium formant un réseau carré. Les plans du second type sont constitués de deux réseaux carrés imbriqués de pyramides VO_5 identiques à celles décrites dans la partie précédente et de tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 (cf. figure III.16). Pyramides et tétraèdres partagent des sommets (atomes d'oxygène).

Les deux composés sont très semblables et ne diffèrent essentiellement que par les paramètres de maille (à l'intérieur des couches et entre les couches) qui sont légèrement plus grands pour $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{GeO}_4$ que pour $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$.

Comme dans le cas de CaV_4O_9 , ce sont les atomes de vanadium +IV des pyramides VO_5 qui portent les spins $1/2$ localisés. La structure représentée sur la figure III.16 suggère l'existence possible de couplages entre premiers et seconds voisins. Dans les deux cas il s'agit d'un super-échange entre atomes de vanadium via les orbitales des oxygènes. Il existe ainsi deux canaux pour l'interaction entre premiers voisins et un seul pour l'interaction entre seconds voisins. Il est cependant encore

une fois impossible de prédire simplement quelle est l'importance relative de ces deux intégrales d'échange.

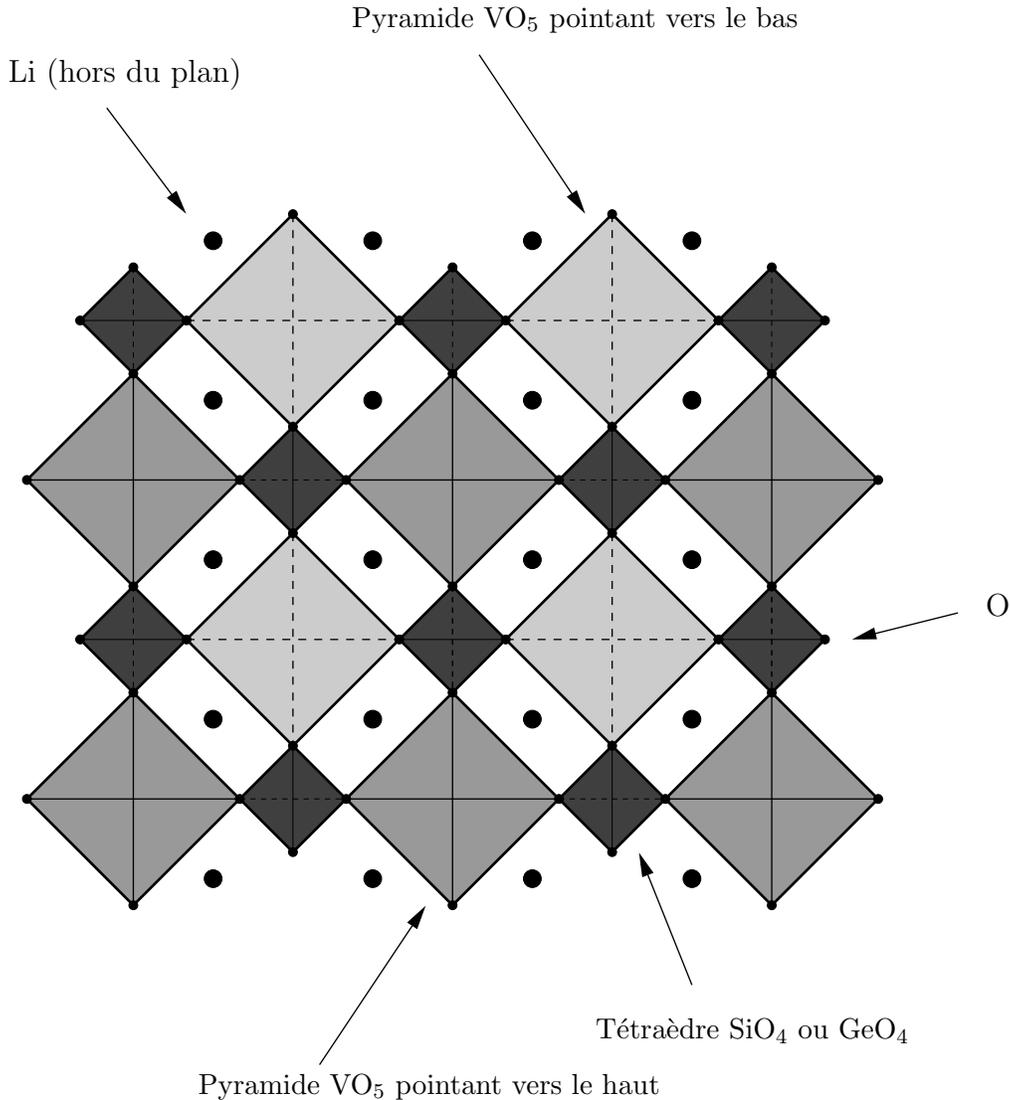


Figure III.16 – Organisation des pyramides VO_5 et des tétraèdres SiO_4 ou GeO_4 dans les feuillets séparés par les plans d'atomes de lithium. Cette figure s'inspire de la référence [80].

b) Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique $\chi(T)$ de ces deux composés a été déterminée par MELZI, CARRETA et LASCIALFARI sur des poudres de $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$ par mesure du rapport M/H sous un champ magnétique de 0,3 T (cf. figure III.17).

Nous examinerons en détail la forme de ces courbes de susceptibilité au paragraphe 2.4. Nous verrons en particulier les renseignements que l'on peut tirer des

valeurs de la température du maximum de susceptibilité et de la température de Curie-Weiss. Une première analyse permet cependant de mettre en évidence une différence importante à basse température entre ces deux composés : on note la présence d'un point d'inflexion de χ à $T_c \simeq 2,83$ K pour le composé au silicium (pic de $d\chi/dT$, cf. encart de la figure III.17) alors qu'aucune anomalie n'est relevée pour le composé au germanium jusqu'à 1,9 K. Ceci constitue une première indication, qui sera confirmée par les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN), d'une transition de phase pour le composé au silicium.

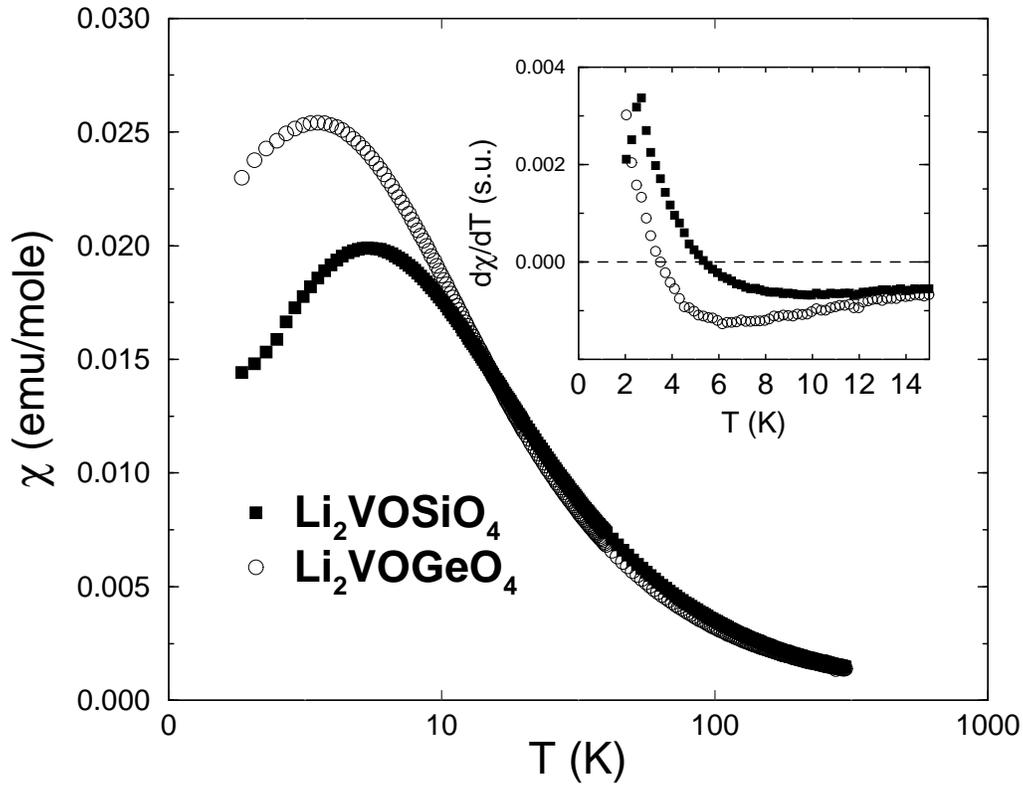


Figure III.17 – Susceptibilités magnétiques mesurées par MELZI, et coll. sur des poudres de $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ sous un champ magnétique de 0,3 T. Dans l'encart, est représentée la dérivée de χ par rapport à la température. Cette figure est extraite de la référence [73].

c) Résonance magnétique nucléaire

La technique de RMN permet d'accéder aux propriétés locales du champ dans un matériau à partir des transitions de spin d'un noyau choisi dans la structure. En effet, ce champ lève la dégénérescence des $(2I + 1)$ niveaux associés au moment magnétique nucléaire et les transitions associées peuvent être détectées par absorption résonnante d'un champ transverse tournant imposé. On peut notamment apprécier les modifications du champ local (qui est dû ici aux moments magnétiques

portés par les vanadiums environnants) avec la température et obtenir ainsi des renseignements sur l'ordre magnétique du composé.

Par ailleurs, le temps de relaxation longitudinal, c'est-à-dire le temps typique mis par la composante longitudinale du moment nucléaire pour retrouver sa valeur après la fin de l'excitation transverse, est déterminé par la forme du couplage entre moments nucléaires \vec{I} et les moments électroniques environnants \vec{S} . Or, si l'on suppose une interaction hyperfine en $A\vec{I}\cdot\vec{S}$ et que les corrélations transverses électroniques se comportent comme $\langle S^-(t)S^+ \rangle = \langle S_{\perp}^2 \rangle \exp(-t/\tau)$, on peut montrer [81] que $1/T_1$ prend la forme,

$$\frac{1}{T_1} = A^2 \langle S_{\perp}^2 \rangle (2I + 1) \frac{\tau}{1 + (\Omega_L \tau)^2}$$

où Ω_L est la pulsation de Larmor. Ainsi, la relaxation des moments nucléaires est déterminée par celle de la partie transverse des corrélations des spins électroniques et donc par la nature de la phase qu'ils forment.

Des mesures de spectres RMN et de $1/T_1$ ont donc été réalisées par MELZI et coll. sur le composé au silicium, pour lequel l'accident dans la susceptibilité fait suspecter l'existence d'une transition de phase.

Les mesures de $1/T_1$ sur les noyaux ${}^7\text{Li}$ en fonction de la température sont reportées sur la figure III.18. L'existence d'une transition de phase est tout d'abord confirmée par le pic de $1/T_1$ à $T_c \simeq 2,83$ K. Par ailleurs T_c est indépendant de H au moins jusqu'à 7 T. Pour des températures inférieures $1/T_1$ décroît exponentiellement avec $1/T$ (cf. encart de la figure III.18) ce qui correspond à une phase ordonnée magnétiquement et à l'existence d'un gap qui est évalué à 18 K.

La nature de cette phase ordonnée à basse température peut être étudiée en sondant le champ local au voisinage d'un atome de silicium. Les spectres de RMN sur les noyaux de ${}^{29}\text{Si}$ en fonction de la température sont reportés sur la figure III.20 (a). En dessous de T_c on observe l'apparition d'un nouveau pic à une fréquence légèrement plus grande. À mesure que la température décroît, le pic de basse fréquence disparaît au profit du pic de haute fréquence. Le déplacement de ce pic est interprété comme l'apparition d'une distorsion structurale dans le réseau.

Le fait que ce pic ne s'élargisse pas lorsqu'on passe de la phase sans ordre à la phase ordonnée indique quant à lui l'absence de champ local au voisinage des sites de silicium. Cette indication est en fait très restrictive et limite fortement le nombre d'ordres possibles. En effet, seuls deux types d'ordre sont alors envisageables : soit l'ordre est antiferromagnétique avec des moments perpendiculaires aux feuillettes, soit l'ordre est colinéaire et les moments sont selon les côtés de la plaquette (cf. figure III.19). Le premier cas a pu être exclu en vérifiant l'incompatibilité de la dépendance angulaire avec le champ qu'il impliquerait avec des expériences de RMN sur les noyaux ${}^7\text{Li}$.

En fait, cette condition est encore plus forte car elle aboutit à une sélection de l'un des deux états colinéaires $\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 = \pm 1$ discutés précédemment. On peut en effet vérifier que la configuration de la figure III.19(c) ne conduit pas à un champ nul au centre de la plaquette. L'invariance d'ordre 4 est donc brisée, ce qui est par ailleurs compatible avec une distorsion structurale du réseau.

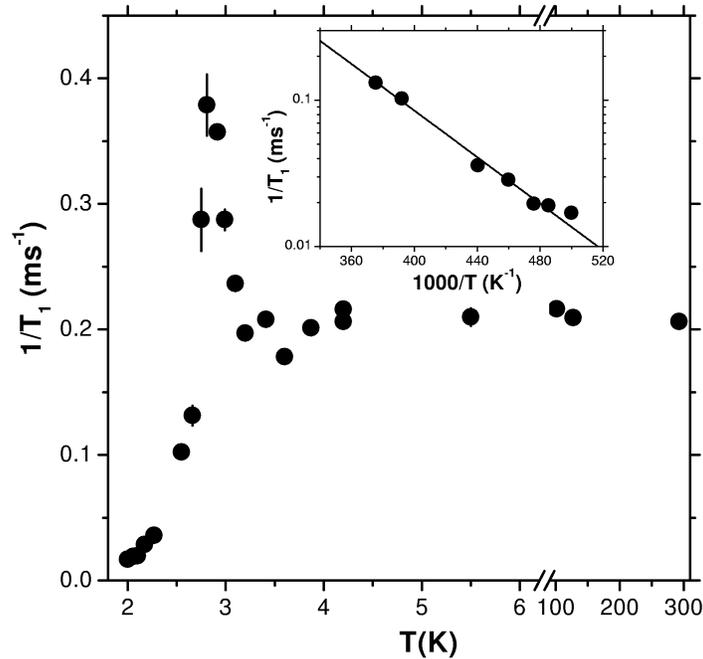


Figure III.18 – Dépendance en température de l'inverse du temps de relaxation longitudinale T_1 des noyaux ${}^7\text{Li}$ obtenu par RMN sous un champ de $H = 1,8\text{T}$ orienté selon l'axe perpendiculaire aux feuillets d'un cristal de $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$. Cette figure est extraite de la référence [73].

L'ordre à basse température est donc de type colinéaire et les spins des vanadiums sont contenus dans le plan des feuillets (cf. figure III.19(b)).

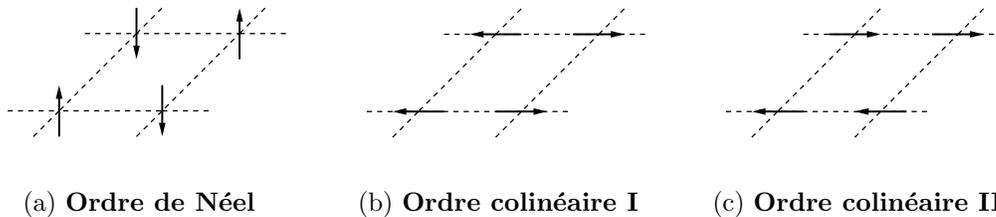


Figure III.19 – Trois types d'ordre envisageables pour le composé $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ en dessous de T_c . La condition de champ nul au centre de chaque plaquette, établie par RMN sur les noyaux ${}^{29}\text{Si}$, impose en effet soit un ordre de Néel perpendiculaire au réseau, soit un ordre colinéaire dans le plan du réseau. En fait seules les solutions (a) et (b) sont possibles, le champ étant non nul au centre du carré pour (c). Ceci indique que, dans $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ les deux types d'ordres colinéaires ne sont pas équivalents, ce qui correspond à une brisure de la symétrie d'ordre 4 du réseau carré. Ceci est compatible avec la distorsion structurale mise en évidence par RMN.

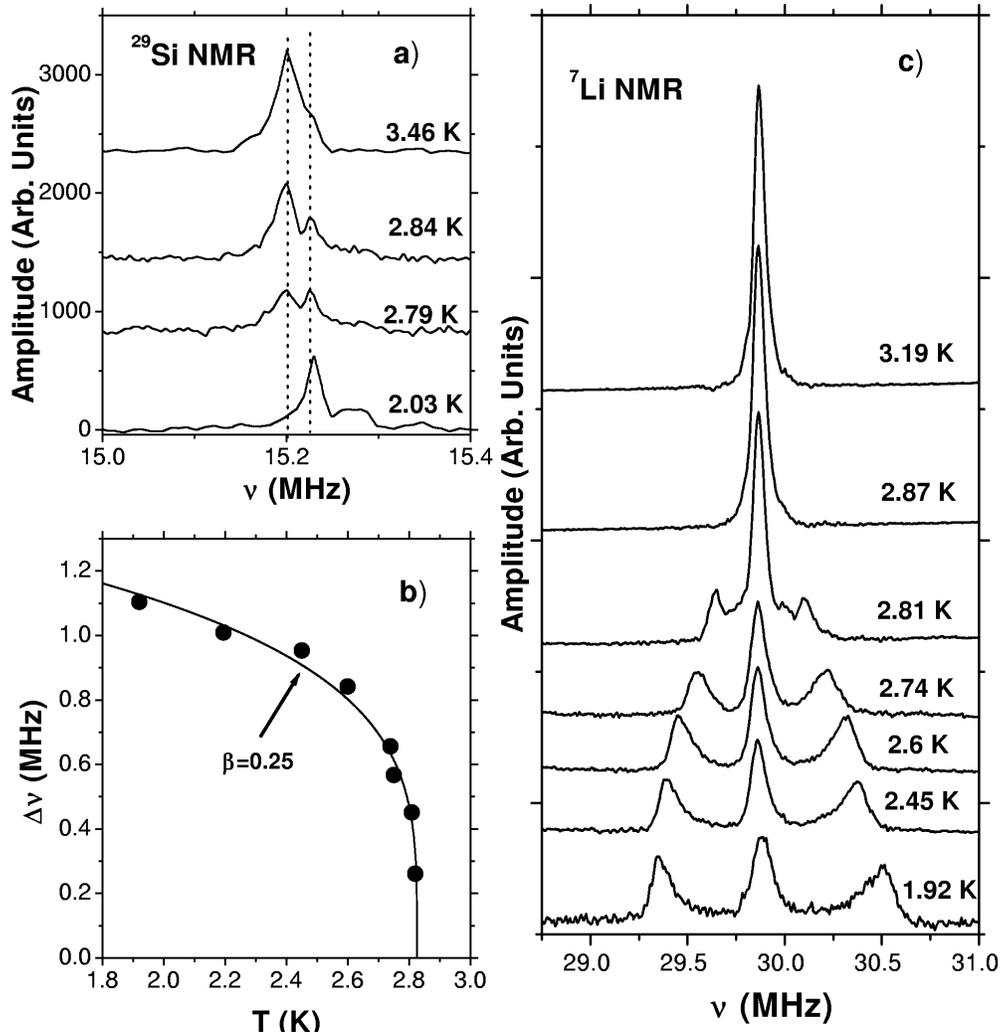


Figure III.20 – (a) Spectres de RMN sur les noyaux ^{29}Si d'une poudre de $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ pour $H = 1,8T$. Le déplacement du pic à la traversée de T_c est attribué à une distorsion structurale du réseau. (b) Dépendance en température de l'écart en fréquence entre les pics de la figure (c). La ligne indiquée correspond à une variation en $(T_c - T)^{0,25}$. (c) Spectres de RMN sur les noyaux ^7Li d'un cristal de $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ pour $H = 1,8T$ à des températures proches de T_c . Cette figure est extraite de la référence [73].

La transition peut encore être caractérisée davantage par exploitation des mesures de RMN sur les noyaux ^7Li d'un cristal de $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ autour de T_c (cf. figure III.20 c). Les trois pics (central et deux satellites) ne s'interprètent pas comme les transitions $1/2 \rightarrow -1/2$ et $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ des noyaux de ^7Li . Si tel était le cas ils n'auraient aucune raison d'apparaître à des températures différentes. Au contraire, la persistance d'un pic issu de la phase de haute température où le champ local autour des sites de lithium est nul et l'apparition pour $T < T_c$ de deux pics satellites

signifie que certains sites de lithium voient leur environnement changer (champ non nul), ce qui n'est pas étonnant vu le type d'ordre à basse température (cf. figure III.16 et III.19(b)). Il est ainsi possible de suivre l'apparition de ce champ local à partir de l'écart en fréquence des pics $\Delta\nu$ qui lui est proportionnel. Le comportement de $\Delta\nu$ en fonction de T est rapporté sur la figure III.20 (b). Il apparaît donc que $\Delta\nu$ se comporte comme $(T_c - T)^\beta$ au voisinage de la transition avec $\beta \sim 0,25$. Cette valeur, différente de celle associée au modèle d'ISING $\beta = 1/8$ bien que comparable, doit cependant être considérée comme une première estimation. Une valeur plus précise nécessiterait des incréments de température plus fins au voisinage de la transition.

2.3 Bilan

Les mesures de RMN et de susceptibilités magnétiques sur le composé $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ dont la structure est celle d'un réseau carré indiquent la présence à basse température d'une transition vers une phase possédant un ordre colinéaire. Il s'agit donc de la première réalisation expérimentale d'une prédiction réalisée par CHANDRA et coll. [71] à propos du modèle de Heisenberg frustré sur le réseau carré.

Il y a donc tout lieu de croire que ces deux composés sont correctement décrits par le modèle $J_1 - J_2$ et que l'absence de propriétés similaires dans le composé isostructural $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ s'explique par des valeurs différentes des intégrales d'échange. Afin d'étudier cette question et de tenter d'estimer les valeurs des rapports J_2/J_1 dans ces deux composés nous avons confronté les mesures de susceptibilité aux résultats obtenus par diagonalisations exactes sur ce modèle.

2.4 Interprétation de la susceptibilité

a) Forme des susceptibilités expérimentales

Un premier test de l'existence d'une frustration non négligeable dans ces composés consiste à extraire des données expérimentales le rapport $T_{\chi_{max}}/\Theta$ (où $T_{\chi_{max}}$ est la température pour laquelle $\chi(T)$ présente un maximum et Θ la température de Curie-Weiss) et de le comparer au rapport prévu par le modèle sans frustration. La façon la plus précise d'extraire cette valeur à la limite thermodynamique sur un modèle non frustré consiste à utiliser l'algorithme de Monte-Carlo quantique. Une étude récente de ce modèle a été réalisée par KIM et TROYER [82]. La valeur du maximum de susceptibilité est atteinte pour $T_{\chi_{max}} \sim 0,935J$. Par ailleurs $\Theta = J$ pour ce modèle.

Pour ce qui est des composés $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$, les valeurs de $T_{\chi_{max}}$ peuvent être déterminées très précisément : elle valent respectivement 5,34 K et 3,51 K. La température de Curie-Weiss peut quant à elle être évaluée par régression des données à haute température selon la loi $\chi(T) = \chi_{VV} + C/(T + \Theta)$. En fait, il s'est avéré délicat d'extraire Θ de manière précise exclusivement à l'aide de cette méthode car, en l'absence de données à de très hautes températures, la valeur de Θ dépend de la borne inférieure T_{min} de l'intervalle de température sur lequel on effectue la régression. Nous avons procédé par recoupement avec l'analyse des coefficients du développement de haute température de $\chi(T)$ pour le modèle $J_1 - J_2$. Ce dernier

s'obtient assez simplement par des techniques habituelles jusqu'au troisième ordre et on détermine $\chi(T) = (A/T)(1 - B/T + C/T^2) + \mathcal{O}(1/T^4)$ avec

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{4} \\ B &= J_1 + J_2 \\ C &= \frac{1}{2}(J_1^2 + J_2^2) + 2J_1J_2 \end{aligned}$$

si bien que le rapport $\eta = J_2/J_1$ est directement relié à la combinaison $C/B^2 = f(\eta)$ avec

$$f(\eta) = \frac{2\eta + \frac{1}{2}(1 + \eta^2)}{(1 + \eta)^2}.$$

Pour les mêmes raisons que celles invoquées précédemment les coefficients B et C sont difficiles à déterminer précisément et dépendent de la borne inférieure de l'intervalle de température considéré pour la régression. Cependant, les bornes de la fonction f (on a $0,5 \leq f(\eta) \leq 0,75$) constituent une contrainte forte sur le rapport C/B^2 pour que ce dernier soit compatible avec un modèle $J_1 - J_2$. Ceci délimite de façon cohérente une plage de valeurs pour T_{min} . À l'intérieur de cette plage, nous avons pu vérifier que la détermination de Θ à l'aide de la première loi varie très peu ce qui permet d'obtenir les valeurs des températures de Curie-Weiss pour $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$ qui sont respectivement de 7,4 K et 5,2 K.

On constate donc que les rapports $T_{\chi_{max}}/\Theta$ valent 0,72 pour $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ et 0,67 pour $\text{Li}_2\text{VO}\text{GeO}_4$. Ces deux valeurs sont nettement inférieures à celle prévue par un modèle non frustré ce qui confirme l'idée que la frustration joue un rôle non négligeable dans ces deux composés.

b) Calcul de la susceptibilité du modèle $J_1 - J_2$

Afin de rendre cette analyse plus quantitative nous avons calculé la susceptibilité du modèle $J_1 - J_2$ sur des échantillons de taille finie afin de déterminer la relation entre le rapport $T_{\chi_{max}}/\Theta$ et la valeur de J_2/J_1 .

Le calcul de la susceptibilité demande la détermination d'un grand nombre d'états si l'on veut obtenir des renseignements fiables jusqu'à des températures incluant $T_{\chi_{max}}$. En pratique nous avons étudié toutes les tailles d'échantillons compatibles avec la frustration pour lesquelles l'ensemble du spectre peut être déterminé, c'est-à-dire jusqu'à 16 sites.

La figure III.21 rapporte les résultats pour l'échantillon de 16 sites. Un des effets de la frustration sur la forme de χ est donc de rendre minimal $T_{\chi_{max}}$ autour du point de frustration maximale $J_2/J_1 = 1/2$ (cf. figure III.21 (b)). On peut ainsi calculer en fonction de J_2/J_1 le rapport $T_{\chi_{max}}/\Theta$ sachant que $\Theta = J_1 + J_2$ pour ce modèle.

Ces résultats sont entachés des erreurs de taille finie comme on peut le constater sur la valeur de $T_{\chi_{max}}/\Theta$ pour $J_2 = 0$ qui vaut $\sim 1,05$ au lieu de 0,925. Nous avons donc réalisé une extrapolation taille finie de $T_{\chi_{max}}/\Theta$ en fonction de J_2/J_1 à

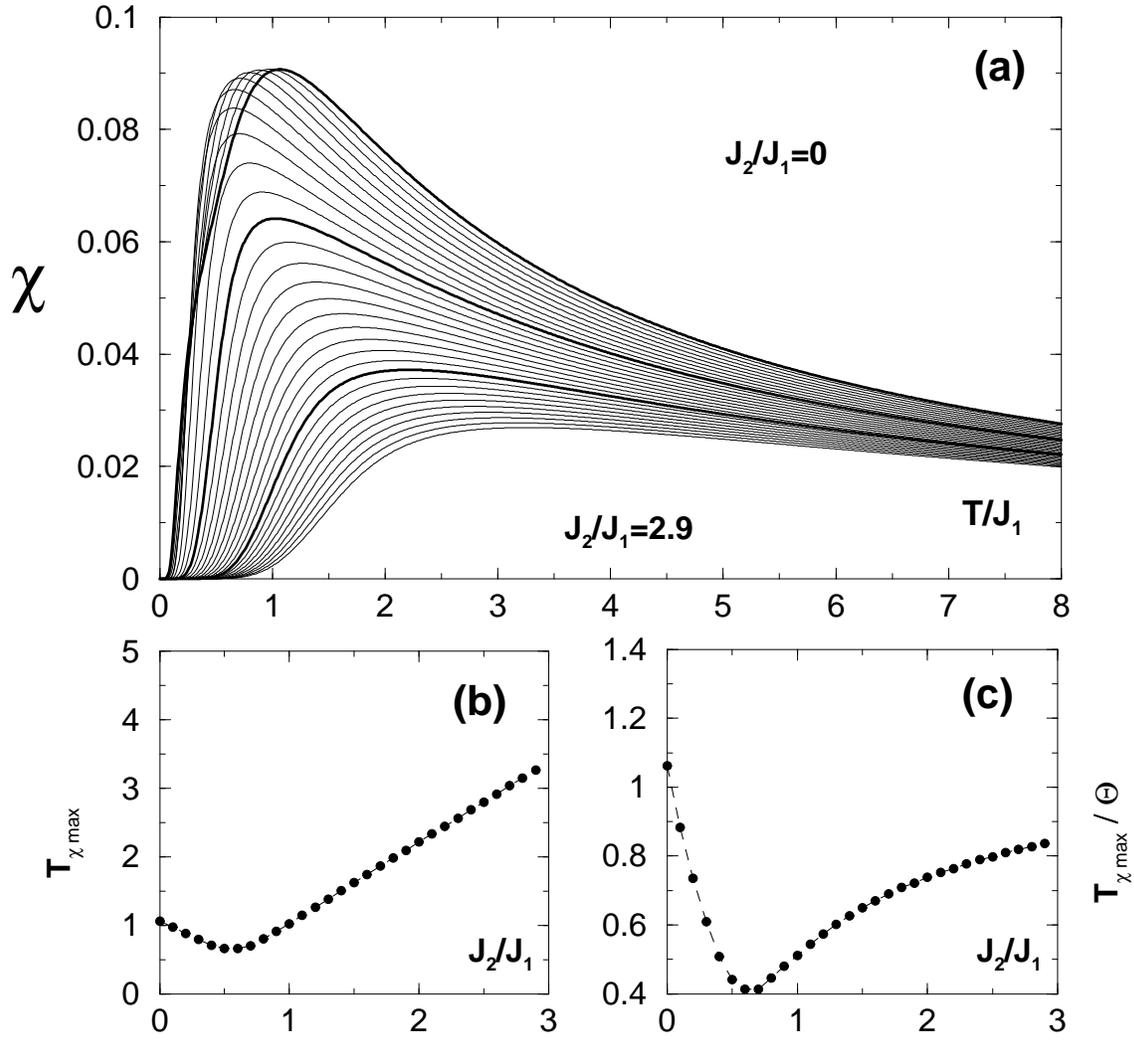


Figure III.21 – Susceptibilité du modèle $J_1 - J_2$ pour un échantillon de 16 sites. (a) χ en fonction de T/J_1 pour différentes valeurs de J_2 . (b) Température du maximum de susceptibilité en fonction du rapport J_2/J_1 obtenue à partir de (a). (c) Rapport $T_{\chi_{max}}/\Theta$ en fonction de J_2/J_1 . La température de Curie-Weiss vaut $J_1 + J_2$ pour ce modèle. Le rapport $T_{\chi_{max}}/\Theta$ est minimal autour du point de frustration maximale $J_2/J_1 = 1/2$.

l'aide des résultats pour les échantillons de 4, 8 et 16 sites. Le faible nombre de tailles disponibles rend cette extrapolation ardue surtout dans la région des rapports J_2/J_1 grands où le type d'ordre impose de rejeter l'échantillon de 4 sites. Pour la même raison, du fait du découplage progressif des deux sous-réseaux, la taille effective des échantillons est divisée par deux, si bien que dans cette gamme de couplages l'extrapolation proposée ne peut être considérée comme fiable. Elle l'est en revanche davantage dans la région J_2/J_1 petits (cf. figure III.22). D'une façon complémentaire, la technique de Monte-Carlo quantique mise en œuvre par TROYER échoue dans l'estimation de $T_{\chi_{max}}$ lorsque J_2/J_1 est faible mais non nul à cause du problème de

signe. Curieusement, la limite J_2/J_1 grand pose moins de problèmes de signe, et il est préférable de substituer les résultats pour $T_{\chi_{max}}/\Theta$ obtenus par cette technique dans cette gamme de couplage à ceux déduits par extrapolation des résultats de diagonalisation exacte. Compte tenu des rapports $T_{\chi_{max}}/\Theta$ expérimentaux on peut ainsi proposer des valeurs approximatives pour J_2/J_1 pour les deux composés : 0,1 ou 3,5 pour $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ et 0,25 ou 2,5 pour $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$.

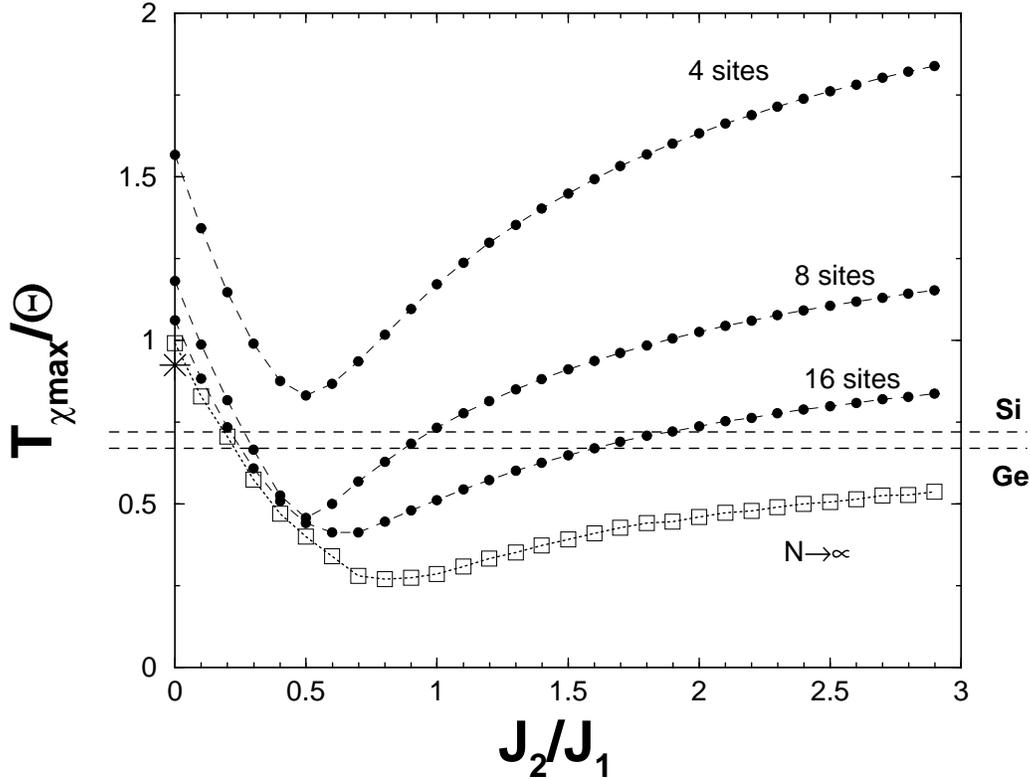


Figure III.22 – Extrapolation du rapport $T_{\chi_{max}}/\Theta$ en fonction de J_2/J_1 réalisée à partir des échantillons de 4, 8 et 16 sites. Pour des couplages J_2/J_1 grand cette extrapolation ne peut être réalisée de manière très satisfaisante (cf. texte) et mieux vaut se rapporter, dans cette gamme de couplages, aux résultats de Monte-Carlo quantique. En revanche, l'estimation de $T_{\chi_{max}}/\Theta$ pour J_2/J_1 petit est mieux contrôlée, l'accord entre le résultat exact pour $J_2 = 0$ (marqué par une étoile) étant acceptable. On peut ainsi estimer les solutions pour J_2/J_1 petits pour les deux composés à partir des rapports $T_{\chi_{max}}/\Theta$.

Malgré les incertitudes qui pèsent sur cette détermination, cette analyse conduit donc à une image qualitativement cohérente avec les constatations expérimentales pour ces deux composés. Tout d'abord, les susceptibilités des deux composés sont correctement décrites par le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré et l'existence d'une frustration non négligeable est établie ce qui fait de $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ les prototypes expérimentaux de ce modèle. Enfin, les valeurs estimées de J_2/J_1 placent

$\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ plus proche du point de frustration maximale que $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ ce qui s'accorde qualitativement avec l'observation, pour le composé au silicium, de la transition de type Ising à basse température prévue par la théorie pour les rapports J_2/J_1 grands et l'absence d'une telle transition dans le composé au germanium. En ce qui concerne $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ il est donc possible de trancher en faveur de la solution $J_2/J_1 > 1$.

Conclusions

Absence d'ordre à longue portée, organisation du fondamental en plaquettes quasiment décorréelées ou en un véritable liquide de spin, ouverture d'un gap singulet-triplet, prolifération d'états singulets de basse énergie voire apparition d'une entropie résiduelle à température nulle : les comportements engendrés par la frustration dans les antiferromagnétiques quantiques de basse dimension sont nettement distincts de ceux que l'on rencontre habituellement en magnétisme. Même si différentes études théoriques ont permis de dégager quelques idées générales sur ces systèmes, de nombreuses questions restent ouvertes notamment en ce qui concerne la nature des excitations non magnétiques. Par ailleurs, les problèmes posés par la frustration en basse dimension sont d'autant plus intéressants qu'ils ne sont plus exclusivement théoriques : les propriétés d'un nombre croissant de composés réels relèvent de cette classe de modèles.

Dans cette thèse, nous nous sommes tout d'abord concentrés sur un cas où les effets de la frustration se manifestent de façon très importante : le réseau *kagomé*. L'état fondamental de ce système semble présenter toutes les caractéristiques d'un liquide de spins. De plus, son spectre comporte un gap singulet-triplet et possède un nombre macroscopique $\sim 1,15^N$ de singulets de basse énergie qui semblent former un *continuum* d'excitations avant le premier état triplet. Afin de tenter d'élucider la nature de ces excitations nous avons étudié le modèle à l'aide de fonctions SRRVB, c'est-à-dire en prenant comme base d'états l'ensemble des couvertures du réseau *kagomé* par des dimères construits sur les liens entre plus proches voisins. Cette famille d'états, bien que non orthogonale, variationnelle et relativement peu aisée à manipuler numériquement, constitue néanmoins un cadre assez naturel et suggestif pour décrire la prolifération des états singulets. Cette étude a finalement confirmé cette idée. Tout d'abord, l'analyse du modèle trimérisé (qui distingue les deux types de triangles du réseau) a effectivement permis de mettre en évidence un mécanisme de sélection d'états SRRVB dont le nombre croît comme $\sim 1,15^N$ et à partir desquels se forment les états de basse énergie. On a pu montrer que ces états sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans un traitement en champ moyen d'un modèle effectif récemment obtenu. Pour le modèle conventionnel, les états SRRVB permettent également une description assez précise de la physique de basse énergie du modèle et permettent de reproduire les caractéristiques du spectre obtenues par diagonalisation exacte. L'approche SRRVB semble en particulier en accord avec la présence d'un *continuum* d'excitations singulets dont le nombre croît comme $\sim 1,15^N$ dans la gamme d'énergie du gap singulet-triplet. Cette étude constitue donc un premier pas dans la caractérisation des états singulets de basse énergie de ce modèle. Elle laisse

cependant un certain nombre de questions ouvertes : en particulier, si on admet que ces états donnent accès à l'essentiel des propriétés de basse énergie du modèle, il reste à déterminer quelles conséquences cela peut avoir sur la forme de la densité d'états à la limite thermodynamique et sur le comportement de la chaleur spécifique à basse température. La nature de la densité d'états SRRVB est certainement intimement liée à la forme des matrices de couplages et de recouvrement entre états ainsi qu'aux liens entre ces deux matrices déterminés, comme on l'a vu, par les configurations des défauts du graphe de transition. Un moyen d'atteindre la densité d'états dans la limite des grands systèmes pourrait donc être de traiter ce problème par une approche de type matrices aléatoires.

La présence d'un nombre macroscopique d'états singulets dans le gap singulet triplet pour le réseau *kagomé* est attribuée à la frustration de ce réseau. Pourtant, ce modèle occupait une place singulière puisqu'il était le seul connu à présenter un tel comportement. Nous avons pu mettre en évidence, de manière exacte, l'existence de propriétés similaires dans un modèle unidimensionnel simple de tétraèdres couplés. Nous avons montré qu'il existe un régime de couplages pour lesquels le spectre comporte un gap, alors que les excitations sous le gap sont construites en répliquant $2^{N/4}$ fois les excitations de la chaîne de Heisenberg dimérisée. Ce modèle possède donc une entropie résiduelle de $(1/4) \ln 2$ par spin à température nulle. Cette étude suggère donc que le modèle de Heisenberg sur le réseau *kagomé* n'est pas un cas isolé, mais qu'au contraire, son comportement est sans doute représentatif de ce que l'on peut s'attendre à rencontrer dans les systèmes magnétiques très frustrés.

Nous avons enfin abordé l'analyse de réalisations expérimentales de modèles de magnétisme en basse dimension à travers deux composés aux propriétés originales. CaV_4O_9 est le premier système bidimensionnel demi-rempli possédant un gap dans son spectre d'excitations. Très tôt, il avait été remarqué que seul un modèle frustré (le modèle $J_1 - J_2$) pouvait permettre de rendre compte de l'existence de ce gap. Ce modèle devait cependant s'avérer trop restrictif pour reproduire correctement les résultats des expériences. En particulier, des expériences de diffusion inélastique de neutrons ont permis de préciser la forme de la relation de dispersion et de déterminer les symétries du premier état triplet. Elles ont par ailleurs montré que l'état fondamental du système s'organisait en plaquettes de quatre spins quasiment décorréliées. Nous avons donc étudié par diagonalisations exactes une version étendue du modèle sur ce réseau carré dépeuplé pour $1/5$ en distinguant deux types de couplages entre premiers et seconds voisins. Cette analyse numérique a permis la détermination, par une étude du spectre des excitations et des corrélations spin-spin, de différents régimes de couplages pour ce modèle. Nous avons montré que l'un d'entre eux conduit effectivement à une « phase » où le fondamental est formé de grandes plaquettes dans un état singulet et à un premier triplet d'impulsion nulle. Il a ainsi été possible de borner les valeurs des paramètres du modèle alors même que ceux-ci sont particulièrement difficiles à évaluer par des méthodes de chimie quantique et de confirmer l'existence d'un fondamental sans ordre magnétique de type solide de plaquettes.

Nous nous sommes ensuite intéressé à deux réalisations récentes du modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré : $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$. Le calcul par diagonalisations exactes

de la susceptibilité de ces deux composés nous a permis d'évaluer le rapport T_{\max}/Θ du maximum de la susceptibilité et de la température de Curie-Weiss pour différentes valeurs de la frustration. Nous avons ainsi pu vérifier que ce rapport est significativement plus faible pour ces deux composés qu'il ne le serait en l'absence de frustration. Encore une fois, il a été possible de délimiter, pour chacun de ces composés, une gamme de couplages J_2/J_1 en accord avec les rapports T_{\max}/Θ expérimentaux. En particulier, ces résultats placent le composé $\text{Li}_2\text{VOGeO}_4$ à un rapport J_2/J_1 relativement proche du point de frustration maximale. Par contre la transition d'Ising observée pour $\text{Li}_2\text{VO}\text{SiO}_4$ permet de trancher entre les deux rapports compatibles avec les résultats des analyses numériques en faveur de celui vérifiant $J_2 > J_1$. La découverte de ces deux composés correctement décrits par le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré présente un grand intérêt car elle fait suite à une intense activité théorique sur ce modèle qui avait notamment abouti à la détermination de son diagramme de phase.

L'apparente simplicité des modèles de magnétisme frustré dissimule une grande variété de comportements qui sont pour la plupart difficiles à appréhender. La frustration imposant des contraintes locales impossibles à satisfaire, il semble que bien des systèmes quantiques frustrés résolvent la difficulté non pas en cherchant un compromis global et en créant des objets étendus mais, au contraire, en s'organisant en produits de singulets construits sur des cellules de petite taille (dimères, plaquettes, ...). La façon dont ces singulets s'organisent, le fait qu'ils s'ordonnent (états VBC) ou non (liquides de dimères) affecte profondément la forme du spectre des excitations non magnétiques de ces systèmes. Un effort théorique important reste encore à poursuivre dans la compréhension de ces systèmes. Il est d'autant plus nécessaire que les composés relevant des ces modèles frustrés sont de plus en plus nombreux.

Bibliographie

- [1] F. D. M. Haldane, “Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State”, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
- [2] E. J. Neves et J. F. Perez, “Long range order in the ground state of two-dimensional antiferromagnets”, *Phys. Lett.* **114A**, 331 (1986).
- [3] E. Manousakis, “The spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides”, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991).
- [4] T. Barnes, *Int. J. Mod. Phys. C* **2**, 659 (1991).
- [5] C. Waldtmann, H.-U. Everts, B. Bernu, C. Lhuillier, P. Sindzingre, P. Lecheminant et L. Pierre, “First excitations of the Heisenberg antiferromagnet on the *kagomé* lattice”, *Eur. Phys. J. B* **2**, 501 (1998).
- [6] P. W. Leung et V. Elser, “Numerical studies of a 36-site *kagomé* antiferromagnet”, *Phys. Rev. B* **47**, 5459 (1993).
- [7] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa et A. S. Cooper, “Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass”, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2070 (1990).
- [8] C. Broholm, G. Aeppli, G. P. Espinosa et A. S. Cooper, “Antiferromagnetic fluctuations and short-range order in a *kagomé* lattice”, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3173 (1990).
- [9] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa et A. S. Cooper, “Elementary excitations in a diluted antiferromagnetic *kagomé* lattice”, *Phys. Rev. B* **45**, 2505 (1992).
- [10] B. Martinez, F. Sandiumenge, A. Rouco, A. Labarta, J. Rodríguez-Carvajal, M. Tovar, M. T. Causa, S. Galí et X. Obradors, “Magnetic dilution in the strongly frustrated *kagomé* antiferromagnet $\text{SrGa}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ”, *Phys. Rev. B* **46**, 10786 (1992).
- [11] B. Martinez, A. Labarta, R. R. Solá et X. Obradors, “Magnetic transition in highly frustrated $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$: The archetypal *kagomé* system”, *Phys. Rev. B* **50**, 15779 (1994).
- [12] Y. J. Uemura, A. Keren, K. Kojima, L. P. Le, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. Ajiro, T. Asano, Y. Kuriyama, M. Mekata, H. Kikuchi et K. Kakurai, “Spin fluctuations in frustrated *kagomé* lattice system $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ studied by muon spin relaxation”, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3306 (1994).
- [13] S.-H. Lee, C. Broholm, G. Aeppli, T. G. Perring, B. Hessen et A. Taylor, “Isolated Spin Pairs and Two-Dimensional Magnetism in $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4424 (1996).

- [14] P. Schiffer, A. P. Ramirez, K. N. Franklin et S.-W. Cheong, “Interaction-Induced Spin Coplanarity in a *kagomé* Magnet: $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ”, Phys. Rev. Lett. **77**, 2085 (1996).
- [15] A. Keren, P. Mendels, M. Horvatić, F. Ferrer, Y. J. Uemura, M. Mekata et T. Asano, “ $^{69,71}\text{Ga}$ NMR in the *kagomé* compound $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ”, Phys. Rev. B **57**, 10745 (1998).
- [16] S.-H. Lee, C. Broholm, M. F. Collins, L. Heller, A. P. Ramirez, C. Kloc, E. Bucher, R. W. Erwin et N. Lacey, “Less than 50% sublattice polarization in an insulating $S = \frac{3}{2}$ *kagomé* antiferromagnet at $T \simeq 0$ ”, Phys. Rev. B **56**, 8091 (1997).
- [17] M. G. Townsend, G. Longworth et E. Roudaut, “Triangular-spin, *kagomé* plane in jarosites”, Phys. Rev. B **33**, 4919 (1986).
- [18] M. Mambrini et F. Mila, “RVB description of the low-energy singlets of the spin 1/2 *kagomé* antiferromagnet”, Eur. Phys. J. B **17**, 651 (2000).
- [19] S. Liang, B. Douçot et P. W. Anderson, “Some New Variational Resonating-Valence-Bond-Type Wave Functions for the Spin- $\frac{1}{2}$ Antiferromagnetic Heisenberg Model on a Square Lattice”, Phys. Rev. Lett. **61**, 365 (1988).
- [20] F. Mila, “Low-Energy Sector of the $S = 1/2$ *kagomé* Antiferromagnet”, Phys. Rev. Lett. **81**, 2356 (1998).
- [21] J. Villain, R. Bidaux, J. P. Carton et R. Conte, “Order as an effect of disorder”, J. Phys (Paris) **41**, 1263 (1980).
- [22] S. Sachdev, “*kagomé*- and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets: Ordering from quantum fluctuations and quantum-disordered ground states with unconfined bosonic spinons”, Phys. Rev. B **45**, 12377 (1992).
- [23] R. R. P. Singh et D. A. Huse, “Three-Sublattice Order in Triangular- and *kagomé*-Lattice Spin-Half Antiferromagnets”, Phys. Rev. Lett. **68**, 1766 (1992).
- [24] H. Nishimori et H. Nakanishi, “Ground State of Quantum Spin Systems on the Triangular Lattice”, J. Phys. Soc. Japan **57**, 626 (1988).
- [25] H. Nishimori et H. Nakanishi, “More about the Ground State of Quantum Spin Systems on the Triangular Lattice”, J. Phys. Soc. Japan **58**, 2607 (1989).
- [26] L. Capriotti, A. E. Trumper et S. Sorella, “Long-Range Néel Order in the Triangular Heisenberg Model”, Phys. Rev. Lett. **82**, 3899 (1999).
- [27] V. Elser, “Nuclear Antiferromagnetism in a Registered ^3He Solid”, Phys. Rev. Lett. **62**, 2405 (1989).
- [28] D. S. Greywall et P. A. Busch, “Heat capacity of ^3He adsorbed on graphite at millikelvin temperatures and near third-layer promotion”, Phys. Rev. Lett. **62**, 1868 (1989).
- [29] K. Ishida, M. Morishita, K. Yawata et H. Fukuyama, “Low Temperature Heat-Capacity Anomalies in Two-Dimensional Solid ^3He ”, Phys. Rev. Lett. **79**, 3451 (1997).
- [30] C. Zeng et V. Elser, “Numerical studies of antiferromagnetism on a *kagomé* net”, Phys. Rev. B **42**, 8436 (1990).

- [31] J. T. Chalker et J. F. G. Eastmond, “Ground-state disorder in the spin-1/2 *kagomé* Heisenberg antiferromagnet”, Phys. Rev. B **46**, 14201 (1992).
- [32] N. Elstner et A. P. Young, “Spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet on the *kagomé* Lattice: High-temperature expansion and exact-diagonalization studies”, Phys. Rev. B **50**, 6871 (1994).
- [33] C. K. Majumdar et D. Ghosh, “On Next-Nearest-Neighbor Interaction in Linear Chain I.”, J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969).
- [34] X. G. Wen, F. Wilczek et A. Zee, “Chiral spin states and superconductivity”, Phys. Rev. B **39**, 11413 (1989).
- [35] R. E. Peierls, “Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen”, Ann. Phys. Leipzig **4**, 121 (1930).
- [36] D. Augier, *Couplage électron-phonon dans les systèmes fortement corrélés de basse dimensionnalité: application aux composés spin-Peierls*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III (1999).
- [37] P. Fazekas et P. W. Anderson, “On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet”, Philos. Mag. **30**, 423 (1974).
- [38] P. W. Anderson, “The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity”, Science **235**, 1196 (1987).
- [39] C. Zeng et V. Elser, “Quantum dimer calculations on the spin- $\frac{1}{2}$ *kagomé* Heisenberg antiferromagnet”, Phys. Rev. B **51**, 8318 (1995).
- [40] P. W. Kasteleyn, “The statistics of dimers on a lattice, I., The number of dimer arrangements on a quadratic lattice”, Physica **27**, 1209 (1961).
- [41] P. W. Kasteleyn, J. Math. Phys. **4**, 287 (1963).
- [42] M. E. Fisher, “Statistical Mechanics of Dimers on a Plane Lattice”, Phys. Rev. **124**, 1664 (1961).
- [43] B. Sutherland, “Systems with resonating-valence-bond ground states: Correlations and excitations”, Phys. Rev. B **37**, 3786 (1988).
- [44] B. Sutherland, “Monte Carlo investigation of the resonating-valence-bond ground state and a lattice statistical model”, Phys. Rev. B **38**, 6855 (1988).
- [45] V. Subrahmanyam, “Block spins and chirality in the frustrated Heisenberg model on the *kagomé* and triangular lattices”, Phys. Rev. B **52**, 1133 (1995).
- [46] S. R. White, “Density Matrix Formulation for Quantum Renormalization Groups”, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).
- [47] S. R. White, “Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups”, Phys. Rev. B **48**, 10345 (1993).
- [48] S. Capponi, *Étude théorique du rôle des processus interchaîne dans des liquides de Luttinger couplés*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III (1999).
- [49] E. Dagotto, “Correlated electrons in high-temperature superconductors”, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [50] D. Poilblanc, “Exact diagonalisation methods for models of strongly correlated fermions”, dans *Numerical Methods for Strongly Correlated Systems* (D. J. Scalapino, éd.), Frontiers in Physics (1997).

- [51] C. Lanczos, “An iterative method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators”, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [52] E. R. Davidson, “The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices”, *J. Comp. Phys.* **17**, 87 (1975).
- [53] K. I. Kugel et D. I. Khomskii, *Ups. Fiz. Nauk* **136**, 621 (1982).
- [54] B. S. Shastry et B. Sutherland, *Physica B* **108**, (1981).
- [55] B. Canals et C. Lacroix, “Pyrochlore Antiferromagnet: A Three-Dimensional Quantum Spin Liquid”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2933 (1998).
- [56] M. Mambrini, J. Trébosch et F. Mila, “Residual entropy and spin gap in a one-dimensional frustrated antiferromagnet”, *Phys. Rev. B* **59**, 13806 (1999).
- [57] J. D. Cloiseaux et J. J. Pearson, “Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain”, *Phys. Rev.* **128**, (1962).
- [58] L. D. Fadeev et L. A. Takhtajan, *Phys. Lett.* **85A**, (1981).
- [59] M. C. Cross et D. S. Fisher, “A new theory of the spin-Peierls transition with special relevance to the experiments on TTFCuBDT”, *Phys. Rev. B* **19**, 402 (1979).
- [60] I. Affleck, *Dynamical properties of unconventional magnetic systems*, Kluwer Academic, Dordrecht, Boston (1998).
- [61] J.-C. Bouloux et J. Galy, “Les Hypovanadates MV_3O_7 ($M=Ca, Sr, Cd$). Structure Cristalline de CaV_3O_7 ”, *Acta Crystallogr.* **B29**, 269 (1973).
- [62] J.-C. Bouloux et J. Galy, “Structure Cristalline de l’Hypovanadate CaV_4O_9 ”, *Acta Crystallogr.* **B29**, 1335 (1973).
- [63] J.-C. Bouloux et J. Galy, “Les Hypovanadates Alcalinoterreux. Évolution Structurale de la Série CaV_nO_{2n+1} ($n = 1,2,3,4$)”, *J. Solid State Chem.* **16**, 385 (1976).
- [64] S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yashui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani et K. Sano, “Spin Gap Behaviour of $s = 1/2$ Quasi-Two-Dimensional System CaV_4O_9 ”, *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 2758 (1995).
- [65] K. Kodama, H. Harashina, H. Sasaki, Y. Kobayashi, M. Kasai, S. Taniguchi, Y. Yasui, M. Sato, K. Kakurai, T. Mori et M. Nishi, “Study of Spin-Gap Formation in Quasi-Two-Dimensional $s = 1/2$ System CaV_4O_9 : Neutron Scattering and NMR”, *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 793 (1997).
- [66] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato et K. Kosuge, “Exact dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System $SrCu_2(BO_3)_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3168 (1999).
- [67] S. Miyahara et K. Ueda, “Exact dimer Ground State of the Two-Dimensional Spin System $SrCu_2(BO_3)_2$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3701 (1999).
- [68] M. Albrecht et F. Mila, “Spin Gap in CaV_4O_9 : A large-S approach”, *Phys. Rev. B* **53**, 2945 (1996).

-
- [69] M. Albrecht, *Propriétés magnétiques des oxydes de vanadium +IV*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III (1997).
- [70] M. Troyer, H. Kontani et K. Ueda, “Phase Diagram of Dpleted Heisenberg Model for CaV_4O_9 ”, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3822 (1996).
- [71] P. Chandra, P. Coleman et A. I. Larkin, “Ising Transition in Frustrated Heisenberg Models”, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 88 (1990).
- [72] M. Mambrini et F. Mila, “The Spin gap of CaV_4O_9 revisited”, *Physica B* **259**, 967 (1999).
- [73] R. Melzi, P. Carretta, A. Lascialfari, M. Mambrini, M. Troyer, P. Millet et F. Mila, “ $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$, a prototype of a two-dimensional frustrated quantum Heisenberg antiferromagnet”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1318 (2000).
- [74] P. Chandra et B. Douçot, “Possible spin-liquid state at large S for the frustrated square Heisenberg lattice”, *Phys. Rev. B* **38**, 9335 (1988).
- [75] H. J. Schulz et T. A. L. Ziman, “Finite-Size Scaling for the Two-Dimensional Frustrated Quantum Heisenberg Antiferromagnet”, *Europhys. Lett.* **18**, 355 (1992).
- [76] H. J. Schulz, T. A. L. Ziman et D. Poilblanc, “Magnetic Order and Disorder in the Frustrated Quantum Heisenberg Antiferromagnet in Two Dimensions”, *J. Phys I (France)* **6**, 675 (1996).
- [77] S. Sorella, “Green Function Monte Carlo with Stochastic Reconfiguration”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4558 (1998).
- [78] L. Capriotti et S. Sorella, “Spontaneous Plaquette Dimerization in the $J_1 - J_2$ Heisenberg Model”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3173 (2000).
- [79] M. S. L. du Croo de Jongh, J. M. J. van Leeuwen et W. van Saarloos, “Incorporation of Density Matrix Wavefunctions in Monte Carlo Simulations: Application to the Frustrated Heisenberg Model”, *preprint cond-mat/0002116* (2000).
- [80] P. Millet et C. Satto, “Synthesis and structures of the layered vanadyl(IV) silico-germanates $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0.5,1$))”, *Mat. Res. Bull.* **33**, 1339 (1998).
- [81] L. P. Lévy, *Magnétisme et Supraconductivité*, InterÉditions / CNRS (1997).
- [82] J.-K. Kim et M. Troyer, “Low temperature Behavior and Crossovers of the Square Lattice Quantum Heisenberg Antiferromagnet”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2705 (1998).

Publications

1. M. Mambrini et F. Mila, “The spin gap of CaV_4O_9 revisited”, *Physica B* **59**, 259 (1999).
2. M. Mambrini, J. Trébosch et F. Mila, “Residual entropy and spin gap in a one-dimensional, frustrated antiferromagnet”, *Phys. Rev. B* **59**, 13806 (1999).
3. P. Millet, F. Mila, F.C. Zhang, M. Mambrini, A.B. Van Oosten, V.A. Pashchenko, A. Sulpice et A. Stepanov, “Biquadratic Interactions and spin-Peierls Transition in the Spin-1 Chain LiVGe_2O_6 ”, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4176 (1999).
4. M. Mambrini et F. Mila, “RVB description of the low-energy singlets of the spin 1/2 *kagomé* antiferromagnet”, *Eur. Phys. J. B* **17**, 651 (2000).
5. R. Melzi, P. Carretta, A. Lascialfari, M. Mambrini, M. Troyer, P. Millet et F. Mila, “ $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4$, a prototype of a two-dimensional frustrated quantum Heisenberg antiferromagnet”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1318 (2000).

Table des matières

Introduction	5
I Le modèle de Heisenberg sur le réseau <i>kagomé</i> en termes d'états RVB	9
1 Le modèle de Heisenberg antiferromagnétique sur le réseau <i>kagomé</i> . . .	10
1.1 Présentation du modèle	10
1.2 Nature du fondamental et spectre d'excitations	12
1.3 Caractérisation du désordre	14
a) Paramètre d'ordre et forme du spectre	14
b) Le cas du réseau <i>kagomé</i>	16
c) Bilan provisoire	17
1.4 Le choix d'une base d'états	18
2 Le hamiltonien SRRVB	21
2.1 Les états SRRVB	21
a) Non-orthogonalité	21
b) Défauts	22
c) Caractère variationnel de la base SRRVB	23
d) Le problème aux valeurs propres généralisé	24
2.2 Le modèle « trimérisé »	24
a) Présentation du modèle	24
b) Termes engendrés par les liens vacants	25
c) Calcul de $\mathcal{H}_\delta^{\text{SRRVB}}$	26
d) Bilan	28
3 Symétries et bases non orthogonales	28
3.1 Contexte des diagonalisations exactes	28
3.2 Utilisation numérique des symétries	30
a) Généralités	30
b) Les configurations représentatives	30
c) Réduction du nombre des représentatifs	31
d) Construction d'une base orthonormale	31
3.3 Le cas orthogonal	32
a) Détermination de μ^s	32
b) Calcul d'éléments de matrices	32
3.4 Généralisation au cas non orthogonal	33
a) Détermination de μ^s	33

b)	Calcul des éléments de matrice	33
3.5	Bilan et systèmes accessibles	34
4	Description SRRVB du modèle de Heisenberg sur le réseau <i>kagomé</i>	35
4.1	L'approche de champ moyen sur le modèle trimérisé	35
a)	Le hamiltonien effectif	35
b)	L'approche de champ moyen	37
4.2	Le modèle trimérisé	37
a)	La limite $\delta = 0$ — état fondamental	37
b)	La limite $\delta = 0$ — états excités	39
c)	Trimérisation forte ($\delta \ll 1$)	40
d)	Spectre SRRVB / Spectre exact	42
e)	Conclusion	42
4.3	Le modèle isotrope	43
a)	Caractéristiques du spectre SRRVB	43
b)	Comptage des états	45
4.4	Un modèle non frustré	46
4.5	Conclusion et perspectives	47
 II Gap de spin et singulets de basse énergie : un modèle exactement soluble		51
1	Un analogue unidimensionnel du réseau pyrochlore	52
1.1	Présentation du modèle	52
1.2	Brève discussion classique	52
1.3	Les hamiltoniens effectifs	53
a)	Nombres quantiques	53
b)	Dégénérescence de chiralité	54
c)	Méthode d'étude du modèle	54
2	Triangles couplés	55
2.1	La limite de couplage faible	55
2.2	Le hamiltonien effectif de basse énergie	55
a)	Étude numérique	55
b)	Propriétés du modèle	57
3	Tétraèdres couplés : gap et singulets de basse énergie	59
3.1	La limite de couplage faible	59
3.2	Le hamiltonien effectif de basse énergie	59
a)	Le fondamental de \mathcal{H}	59
b)	Excitations de $\mathcal{H}(\{T_i = 1/2\})$	60
c)	Fondamental de $\mathcal{H}(\{T_{i \neq i_0} = 1/2, T_{i_0} = 3/2\})$	60
d)	Conclusion	60
 III Composés frustrés : interprétation de résultats expérimentaux		65
1	Le gap de spin de CaV_4O_9	65
1.1	Présentation du composé	65
a)	Structure cristallographique	65
b)	Entités magnétiques, intégrales d'échange	66

c) Propriétés magnétiques	67
d) Bilan	67
1.2 Principaux résultats théoriques	68
a) L'échec du modèle non frustré	68
1.3 Le modèle $J_1 - J_2$ et ses limites	71
1.4 « Diagramme de phase » du modèle $J_1 - J_2$ étendu	73
a) Considérations numériques	73
b) Symétrie du premier triplet	75
c) Fonctions de corrélations	76
d) Bilan	77
2 Une réalisation du modèle $J_1 - J_2$: $\text{Li}_2\text{VO}(\text{Si,Ge})\text{O}_4$	78
2.1 Le modèle $J_1 - J_2$ sur le réseau carré	78
2.2 Présentation des composés	80
a) Structure cristallographique et possibilités d'échange	80
b) Susceptibilité magnétique	81
c) Résonance magnétique nucléaire	82
2.3 Bilan	86
2.4 Interprétation de la susceptibilité	86
a) Forme des susceptibilités expérimentales	86
b) Calcul de la susceptibilité du modèle $J_1 - J_2$	87
 Conclusions	 91
 Bibliographie	 94
 Publications	 101